**CALIBRAÇÃO CONTROLADA
APLICADA NA QUÍMICA ANALÍTICA**

Betsabé Grimalda Blas Achic

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTO DE MATEMÁTICA E
ESTATÍSTICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ESTATÍSTICA**

Área de Concentração: Estatística

Orientadora: Profa. Dra. Mônica Carneiro Sandoval

*Durante a elaboração deste trabalho a autora
recebeu apoio financeiro do Instituto de Pesquisas Tecnológicas(IPT)*

São Paulo, dezembro de 2005

**Calibração controlada
aplicada na química
analítica**

Este exemplar corresponde à redação final da dissertação devidamente corrigida e defendida por Betsabé Grimalda Blas Achic e aprovada pela comissão julgadora.

São Paulo, dezembro de 2005.

Banca examinadora:

- . Profa. Dra. Mônica Carneiro Sandoval (orientadora) (IME-USP)
- . Prof. Dr. Heleno Bolfarine (IME-USP)
- . Profa. Dra. Olga Satomi Yoshida (IPT)

Dedicatória

A meus pais e meus irmãos.

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha gratidão a todos que tornaram possível o desenvolvimento desse trabalho.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à minha orientadora Profa. Dra. Mônica Carneiro Sandoval pela confiança e especialmente pelo constante apoio durante o desenvolvimento dessa dissertação. Pela motivação que tem me ajudado ter confiança durante este trabalho e pelas esclarecedoras sugestões que ajudaram muito a resolver problemas. Também, pela paciência na cuidadosa revisão dessa dissertação.

A Dra. Olga Satomi Yoshida quem propôs o interessante tema de tópicos avançados de cálculo de incertezas e modelo de calibração estatística, para dados reais na química analítica, o qual foi o tópico principal na minha dissertação. Também, pela orientação no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

A Sra. Elaine de Oliveira de santos pela explicação do processo de preparação das soluções-padrão, método de espectrometria de plasma e absorção atômica no laboratório de química inorgânica do IPT. E pelos dados fornecidos para o Capítulo 5.

A Dra. Alice Sakuma , Karina Pretto e Roberta Okura, pelas discussões no tema de preparação das soluções-padrão. A Dra. Alice Sakuma pelos dados fornecidos para o Capítulo 5.

Ao Prof. Dr. Carlos Pereira por ter motivado o início de leitura de artigos científicos relacionados à minha dissertação na disciplina de Probabilidade e Inferência II. Ao Prof. Dr. Luís Gustavo pela discussão para o entendimento do artigo de Welch (1950), artigo importante para o Capítulo 4. Ao Dr. Manoel Galea Rojas pela discussão no tema do modelo de calibração controlada.

Agradeço também, a todos os professores e ao Departamento de Estatística do IME-USP. Gostaria agradecer, também, ao IPT pelo apoio financeiro durante os meus estudos do mestrado.

Meus agradecimentos seriam incompletos se eu deixar de mencionar nomes de parentes e meus amigos.

A meus pais, Sr. Eusebio Blas Rubina e Sra. Grimalda Achic Alarcón, quem foram compreensivos e apesar da distância me deram motivação e coragem para alcançar meus objetivos. E a meus irmãos Harold, Yudy, Wilhem, Evert e Hegel.

Ao Cristian Bayes, Iván, Joan, Ester, Susana, Núbia, Lourdes, Cecilia, Pedro, Caio, Augusto, Marcos, Luis Fernando, Bruno, Marina, Karina Valdía, Christian Paz, Jesús, Patricia e Alexandre, pela amizade, companheirismo e boa disposição que sempre tiveram comigo.

Resumo

O modelo de calibração usual, utilizado para estimar a concentração de um elemento químico presente em uma amostra, supõe que a variável independente é fixada e isenta de erro. No entanto, em aplicações na química analítica, essa variável está sujeita a erros provenientes do processo de preparação das soluções-padrão. Neste trabalho, propomos modelos de calibração homoscedástico e heteroscedástico que além de incorporar o erro na variável consideram observações controladas. Apresentamos métodos para obtenção de incertezas expandidas associadas à concentração das soluções-padrão. Ilustramos e comparamos os modelos propostos com o modelo usual por meio de estudos de simulação e aplicações utilizando conjunto de dados reais.

Abstract

The calibration usual model is used to estimate the concentration of a chemical especie in a given test sample, it assumes that the independent variable is fixed and is not subject to error. However, in applications in analytical chemistry this variable is subject to error arised from the preparation process of standard solution. In this work, we propose the homoscedastic and heteroscedastic calibration models that incorporate errors of the independent variables associated to controlled observations. We present methods to compute expanded uncertainty associated to the concentration of standard solution. We illustrate and compare the proposed models with the usual model through simulation studies and by applications using real data set.

Índice

1	Introdução	1
2	Modelo de calibração	5
2.1	Calibração em química analítica	5
2.2	Modelo de calibração usual	7
2.2.1	Estimador clássico	8
2.2.2	Estimador inverso	11
2.2.3	Simulações	12
3	Modelo de calibração para observações controladas	19
3.1	Processo de preparação da amostra	19
3.2	Processo de preparação das soluções-padrão	20
3.3	Modelo de calibração controlada	23
3.3.1	Modelo homoscedástico	24
3.3.2	Modelo heteroscedástico	28

<i>Índice</i>	8
3.4 Simulações	31
4 Comparação dos métodos de cálculo de incerteza expandida	54
4.1 Lei de propagação de incertezas	55
4.1.1 Exemplo	57
4.2 Métodos para o cálculo de incertezas expandidas	58
4.2.1 Incerteza expandida obtida por meio da solução em séries	60
4.2.2 Incerteza expandida recomendada pelo guia ISOGUM	62
4.3 Comparação dos métodos para obter as incertezas expandidas	63
5 Aplicações	67
5.1 Aplicação do cálculo de incerteza	67
5.2 Aplicação do modelo heteroscedástico	70
6 Comentários finais	76

Introdução

A *Química Analítica* é uma área científica que desenvolve e aplica métodos, instrumentos e estratégias para obter informações sobre a composição da matéria no espaço e no tempo. Para isso, dois aspectos estão envolvidos: a identificação das espécies presentes e a determinação das quantidades relativas de cada uma dessas espécies (Danzer e Kurrie, 1998). A análise qualitativa compreende os ensaios que permitem ao químico identificar elementos presentes em uma amostra. Já, a análise quantitativa compreende as técnicas e métodos para determinação das quantidades dos componentes na amostra.

A metrologia, ciência de medições, foi muito desenvolvida pelos físicos. Segundo King (1997) particularmente, o cálculo de incertezas é novo para a maioria dos químicos analíticos. As dificuldades existentes entre metrologistas e químicos analíticos em parte são devidas ao uso de diferentes conceitos e terminologias. No ano de 1993 a Organização Internacional para Padronizações (ISO) juntamente com outras organizações internacionais elaboraram o "*Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*" (conhecido como ISOGUM ou GUM) com o objetivo de estabelecer um conjunto de recomendações e regras gerais para expressar incertezas das medições para uso internacional na área da metrologia. Uma versão do ISOGUM em português foi publicada pelo INMETRO (ISOGUM, 1998). Um guia muito utilizado na área química é o chamado guia EURACHEM (EURACHEM/CITAC, 2002), que mostra como os conceitos do guia ISOGUM podem ser aplicados à medição química.

A motivação para o desenvolvimento deste trabalho foi o estudo dos processos rotineiros do laboratório de química inorgânica do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), com o objetivo de contribuir na melhora do desempenho da análise quantitativa. O interesse nessa análise é estimar a concentração de uma determinada espécie química em uma amostra e a sua incerteza.

Uma das preocupações das medições químicas é o cálculo da incerteza estatística associada aos resultados obtidos. Os laboratórios analíticos prestadores de serviço necessitam ter resultados cada vez mais exatos e precisos, e para esse propósito deve-se representar o processo analítico mediante um modelo que contenha maior informação possível.

Para estimar a concentração, métodos analíticos como espectrometria de absorção atômica ou espectrometria de plasma são utilizados. Inicialmente, são avaliadas as respostas (absorbância ou intensidade, respectivamente) fornecidas por esses métodos para quantidades pré-fixadas das soluções-padrão (solução com concentração pré-fixada). Posteriormente, essa resposta é, também, avaliada para uma quantidade desconhecida de uma solução-amostra e, finalmente, mediante um modelo de calibração estima-se essa quantidade desconhecida e sua incerteza.

Os modelos de calibração consistem em dois estágios. No primeiro estágio, chamado de experimento de calibração, os valores de uma variável aleatória dependente correspondentes a n valores pré-fixados de uma variável aleatória independente são observados de modo a se estimar a função que relaciona as duas variáveis. No segundo estágio, a calibração propriamente dita, são observados k valores da variável aleatória dependente correspondentes a um valor desconhecido da variável independente. O interesse é estimar esse valor desconhecido levando-se em conta as informações dos dois estágios.

Na química analítica, para estimar a concentração de um elemento químico presente em uma amostra, o guia EURACHEM recomenda o uso do modelo de calibração usual supondo que a variável independente é fixada e isenta de erro. Mas, sabe-se que o processo de preparação das soluções-padrão acarreta uma incerteza na obtenção da concentração

requerida para essas soluções.

O objetivo de nosso trabalho é:

- Estudar os métodos para estimar a incerteza da concentração das soluções-padrão.
- Propor um modelo de calibração que considere os erros das soluções-padrão.

Este trabalho é composto por mais cinco capítulos. O conteúdo desses capítulos são resumidos a seguir.

No Capítulo 2, falamos brevemente sobre calibração em química analítica e apresentamos o modelo de calibração usual (recomendado pelo guia EURACHEM) e os estimadores clássico e inverso obtidos a partir desse modelo. Realizamos, também, alguns estudos de simulação.

No Capítulo 3, apresentamos uma breve descrição da preparação da amostra e da solução-padrão. Como no processo de preparação das soluções-padrão não se consegue atingir a quantidade desejada (pré-fixada) pelo químico devido aos erros de medida, nesse capítulo propomos dois modelos de calibração, denominados de modelos homoscedástico e heteroscedástico, que incorporam o erro cometido na preparação das soluções-padrão. O modelo homoscedástico, supõe que as variâncias dos erros das soluções-padrão são iguais. Tratamos os casos em que essa variância é desconhecida e conhecida. Já, o modelo de calibração heteroscedástico considera que as variâncias desses erros dependem da concentração, e estudamos apenas o caso em que essas variâncias são conhecidas. Apresentamos, também, os resultados das simulações considerando o modelo usual e os modelos homoscedásticos propostos.

No Capítulo 4, apresentamos as definições e terminologias utilizadas na química analítica, sugeridas pelo ISOGUM e o guia EURACHEM. Além disso, apresentamos a lei de propagação de incertezas e uma comparação dos métodos de cálculo de incerteza.

No Capítulo 5, apresentamos uma aplicação dos métodos de cálculo de incerteza discutido no Capítulo 4, utilizando dados fornecidos pelo Instituto Adolfo Lutz. Aplicamos o modelo heteroscedástico apresentado no Capítulo 3 e comparamos os resultados obtidos com os do modelo usual, a partir de dados fornecidos pelo laboratório de química do IPT.

Para finalizar, apresentamos, no Capítulo 6, alguns comentários finais incluindo sugestões para trabalhos futuros.

Modelo de calibração

Nesse capítulo, apresentamos o modelo de calibração linear simples atualmente utilizado na química analítica e realizamos alguns estudos de simulação.

2.1 Calibração em química analítica

Segundo Danzer e Currie (1998), na química analítica, a calibração, em geral, é uma operação que relaciona uma grandeza de saída com uma grandeza de entrada, para um sistema de medida sobre determinadas condições. Para uma amostra composta de m espécies químicas, temos que as grandezas de entrada caracterizam alguma grandeza específica da espécie química, como número atômico, número de massa ou um valor de energia típico, denominada de Q_j e sua concentração x_j , $j = 1, \dots, m$. As grandezas de saída são valores medidos, isto é, sinal observado Y_j na posição R_j , por exemplo, para o método de espectrometria de plasma o sinal é a intensidade e para o método de absorção atômica é a absorbância. Existem, portanto, quatro grandezas $Q = (Q_1, \dots, Q_m)$, $x = (x_1, \dots, x_m)$, $R = (R_1, \dots, R_m)$ e $Y = (Y_1, \dots, Y_m)$ que estão relacionadas entre si. A relação entre as grandezas de entrada é chamada de função analítica e a relação entre as grandezas de saída é chamada de função de medida. Na Figura 2.1, o lado esquerdo descreve a função analítica,

Figura 2.1: Relação entre as grandezas Q , x , R e Y .

já o lado direito descreve a função de medida. Podemos estabelecer outras relações, por exemplo, a relação entre a espécie Q e a posição R , dada na Figura 2.1 pela equação $R = g_1(Q)$. A partir dessa, a relação entre a posição R e a concentração x é estabelecida, e o caso mais comum é a relação entre a concentração x de um analito e o sinal Y , dada na Figura 2.1 pela equação $Y = g_2(x)$. Devido a erros de medição

$$Y = g_2(x) + \epsilon, \quad (2.1)$$

em que $g_2(x)$ é conhecida como a função de calibração ou curva de calibração. Muitas vezes, o interesse é conhecer apenas a concentração da espécie química j , sendo as outras componentes desprezadas. Nesse caso, temos que $x = x_j$ sendo assim, uma variável unidimensional. Nesse trabalho só estamos interessados em estudar o caso unidimensional.

Com o objetivo de estimar a concentração do elemento químico presente na amostra, modelos de calibração devem ser utilizados. Como vimos na Introdução, os modelos de calibração consideram dois estágios, que na química analítica são:

Primeiro estágio: são fixadas n quantidades do analito x , chamadas de soluções-padrão e para cada uma o equipamento de espectrometria de plasma (ou absorção atômica) fornece as respostas Y_i , $i = 1, \dots, n$ em termos de intensidade (ou absorbância).

Esses dados constituem o experimento de calibração e são usados para estimar a função g_2 definida em (2.1).

Segundo estágio: são preparadas k soluções-amostra com a mesma concentração desco-

desconhecida X_0 e obtém-se a intensidade (ou absorvância) Y_{0i} , $i = n + 1, \dots, n + k$. A partir da curva estimada no primeiro estágio, a concentração X_0 é estimada.

2.2 Modelo de calibração usual

O modelo de calibração usual considera a curva de calibração $g_2(X)$ da equação (2.1) como sendo uma função linear e é definido por

$$Y_i = \alpha + \beta x_i + \epsilon_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.2)$$

$$Y_{0i} = \alpha + \beta X_0 + \epsilon_i, \quad i = n + 1, \dots, n + k, \quad (2.3)$$

com as seguintes suposições:

- $x_1, \dots, x_n$ são valores fixados;
- os erros $\epsilon_1, \dots, \epsilon_{n+k}$ têm distribuição normal com média zero e variância constante σ_ϵ^2 ;
- os erros são não correlacionados.

Note que os pontos (x_i, Y_i) , para $i = 1, \dots, n$ correspondem ao primeiro estágio e (X_0, Y_{0i}) , para $i = n + 1, \dots, n + k$, ao segundo estágio. Os parâmetros do modelo são α, β, X_0 e σ_ϵ^2 , sendo que o interesse principal é estimar a quantidade X_0 .

Dois estimadores da quantidade X_0 são discutidos na literatura, o estimador de máxima verossimilhança ou de mínimos quadrados, denominado estimador clássico, e por outro lado, baseado na regressão de x em Y , o estimador obtido pelo método de mínimos quadrados, denominado de estimador inverso.

No caso da análise química, X_0 representa a concentração desconhecida. Pela primeira suposição estamos considerando que a preparação das soluções-padrão é isenta de erro, ou seja, a concentração da i -ésima solução-padrão é exatamente x_i .

2.2.1 Estimador clássico

Utilizando o método de máxima verossimilhança obtemos os estimadores de α , β , X_0 e σ_ϵ^2 dados respectivamente por

$$\hat{\alpha} = \bar{Y} - \hat{\beta}\bar{x}, \quad (2.4)$$

$$\hat{\beta} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \frac{S_{xY}}{S_{xx}}, \quad \hat{\beta} \neq 0, \quad (2.5)$$

$$\hat{X}_{0C} = \frac{\bar{Y}_0 - \hat{\alpha}}{\hat{\beta}}, \quad (2.6)$$

$$\hat{\sigma}_\epsilon^2 = \frac{1}{n+k} \left[\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{\alpha} - \hat{\beta}x_i)^2 + \sum_{i=n+1}^{n+k} (Y_{0i} - \bar{Y}_0)^2 \right], \quad (2.7)$$

sendo,

$$\begin{aligned} \bar{x} &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \\ \bar{Y} &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n Y_i, \\ S_{xY} &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(Y_i - \bar{Y}), \\ S_{xx} &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2, \\ \bar{Y}_0 &= \frac{1}{k} \sum_{i=n+1}^{n+k} Y_{0i}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Os estimadores $\hat{\alpha}$, $\hat{\beta}$ e $\hat{X}_0$ também podem ser obtidos utilizando-se o método de mínimos quadrados. Notemos que $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$ dependem apenas do primeiro estágio do modelo de calibração usual, então a teoria de regressão linear simples continua válida. Portanto, além de estimadores de máxima verossimilhança (EMV), $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$ são estimadores lineares não viciados de variância mínima.

O estimador σ_ϵ^2 é viciado, pois

$$E(\hat{\sigma}_\epsilon^2) = \frac{n+k-3}{n+k} \sigma_\epsilon^2,$$

logo, podemos definir um estimador não viciado para σ_ϵ^2 , denominado $\hat{\sigma}_{\epsilon c}^2$, como

$$\hat{\sigma}_{\epsilon c}^2 = \frac{n+k}{n+k-3} \hat{\sigma}_\epsilon^2 = \frac{1}{n+k-3} \left[\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{\alpha} - \hat{\beta}x_i)^2 + \sum_{i=n+1}^{n+k} (Y_{0i} - \bar{Y}_0)^2 \right]. \quad (2.9)$$

Os estimadores $\hat{\sigma}_\epsilon^2$ e $\hat{\sigma}_{\epsilon c}^2$ dependem dos dois estágios, isso só não ocorre quando $k = 1$, ou seja, quando temos uma única observação no segundo estágio. Nas expressões (2.7) e (2.9) temos duas parcelas, isto é,

- $\sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{\alpha} - \hat{\beta}x_i)^2$, parcela devida aos erros de ajuste da curva de calibração (comumente conhecida como a soma de quadrados de resíduos) e
- $\sum_{i=n+1}^{n+k} (Y_{0i} - \bar{Y}_0)^2$, parcela devida aos erros de medida da variável Y_0 .

A matriz de informação de Fisher de $\theta = (\alpha, \beta, X_0, \sigma_\epsilon^2)$ é dada por:

$$I(\theta) = \frac{1}{\sigma_\epsilon^2} \begin{pmatrix} n+k & kX_0 + \sum_{i=1}^n x_i & k\beta & 0 \\ kX_0 + \sum_{i=1}^n x_i & kX_0^2 + \sum_{i=1}^n x_i^2 & kX_0\beta & 0 \\ k\beta & kX_0\beta & k\beta^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{n+k}{2\sigma_\epsilon^2} \end{pmatrix}.$$

O estimador de máxima verossimilhança $\hat{\theta} = (\hat{\alpha}, \hat{\beta}, \hat{X}_0, \hat{\sigma}_\epsilon^2)$ tem distribuição aproximadamente normal com média θ e matriz de covariâncias $I(\theta)^{-1}$ quando $k = qn$, $q \in \mathbb{Q}^+$ e $n \rightarrow \infty$. Assim, temos que a variância aproximada de ordem n^{-1} de $\hat{X}_0$ é dada por:

$$\begin{aligned} V_1(\hat{X}_{0C}) &= \frac{\sigma_\epsilon^2}{k\beta^2} \left[\frac{(n+k)(kX_0^2 + \sum_{i=1}^n x_i^2) - (kX_0 + \sum_{i=1}^n x_i)^2}{nS_{xx}} \right] \\ &= \frac{\sigma_\epsilon^2}{\beta^2} \left[\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{x} - X_0)^2}{nS_{xx}} \right]. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Shukla (1972), considerando k fixo e expandindo $\hat{X}_{0C}$, expressão (2.6), em série de Taylor no ponto (α, β) obteve as seguintes aproximações, ignorando os termos de ordem menor que n^{-2} , para o valor esperado, a variância, o vício e o erro quadrático médio (EQM)

de $\hat{X}_{0C}$:

$$E(\hat{X}_{0C}) = X_0 + \frac{\sigma_\epsilon^2(X_0 - \bar{x})}{n\beta^2 S_{xx}} \quad (2.11)$$

$$V_2(\hat{X}_{0C}) = \frac{\sigma_\epsilon^2}{\beta^2} \left[\frac{1}{n} + \frac{1}{k} + \frac{(\bar{x} - \hat{X}_{0C})^2}{nS_{xx}} + \frac{3\sigma_\epsilon^2}{kn\beta^2 S_{xx}} \right], \quad (2.12)$$

$$Vício(\hat{X}_{0C}) = \frac{\sigma_\epsilon^2(X_0 - \bar{x})}{n\beta^2 S_{xx}} \quad (2.13)$$

$$EQM(\hat{X}_{0C}) = \frac{\sigma_\epsilon^2}{\beta^2} \left[\frac{1}{n} + \frac{1}{k} + \frac{(\bar{x} - \hat{X}_{0C})^2}{nS_{xx}} + \frac{3\sigma_\epsilon^2}{kn\beta^2 S_{xx}} \right]. \quad (2.14)$$

Podemos observar que o estimador $\hat{X}_{0C}$ de X_0 é viciado, mas é assintoticamente não viciado, pois $E(\hat{X}_{0C}) = X_{0C}$ quando $n \rightarrow \infty$.

Com relação à variância do estimador $\hat{X}_{0C}$, notemos que, quando $k = qn$, $q \in \mathbb{Q}^+$ e ignorando os termos de ordem menor que n^{-1} , a variância obtida por Shukla em (2.12) coincide com a variância dada em (2.10), encontrada através da informação de Fisher. A equação (2.10) considera tamanhos de amostras grandes na primeira e segunda etapa (n e k), já a equação (2.12) considera amostra grande apenas na primeira etapa e uma amostra de tamanho fixo na segunda etapa.

Lwin (1981) estendeu esses resultados para o modelo sem a suposição de normalidade dos erros, somente considerando que a distribuição de ϵ pertence a uma família de distribuições com $E(\epsilon) = 0$, $E(\epsilon^2) = \sigma_\epsilon^2$, $E(\epsilon^3)$ e $E(\epsilon^4)$ finitas.

Para construir um intervalo de confiança para X_0 consideramos que

$$\frac{\hat{X}_{0C} - X_0}{\hat{V}(\hat{X}_{0C})} \xrightarrow{D} N(0, 1), \quad (2.15)$$

em que $\hat{V}(\hat{X}_{0C})$ é a variância dada em (2.10) ou (2.12) estimada. Logo, o intervalo de confiança aproximado para X_0 com um nível de confiança igual a $(1 - \alpha)$ é dado por

$$\left(\hat{X}_{0C} - z_{\frac{\alpha}{2}} \sqrt{\hat{V}(\hat{X}_{0C})}, \hat{X}_{0C} + z_{\frac{\alpha}{2}} \sqrt{\hat{V}(\hat{X}_{0C})} \right), \quad (2.16)$$

em que $z_{\frac{\alpha}{2}}$ é o quantil de ordem $(1 - \frac{\alpha}{2})$ da distribuição normal padrão.

2.2.2 Estimador inverso

O estimador inverso é obtido da regressão de x em Y , apesar de x não ser variável aleatória.

Podemos reescrever o modelo (2.2) como:

$$x_i = \gamma + \phi Y_i + \epsilon'_i, \quad i = 1, \dots, n, \quad (2.17)$$

sendo $\epsilon'_i = -\epsilon_i \phi$, $\gamma = -\frac{\alpha}{\beta}$, e $\phi = \frac{1}{\beta}$.

Os estimadores de γ e ϕ obtidos pelo método de mínimos quadrados são dados, respectivamente, por

$$\hat{\gamma} = \bar{x} + \hat{\phi} \bar{Y}, \quad (2.18)$$

$$\hat{\phi} = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2} = \frac{S_{xY}}{S_{YY}}. \quad (2.19)$$

Notemos que $\hat{\gamma} = -\frac{\hat{\alpha}}{\hat{\beta}}$ e $\hat{\phi} = \frac{1}{\hat{\beta}}$.

Assim, o estimador inverso, $\hat{X}_{0I}$, é dado por

$$\hat{X}_{0I} = \hat{\gamma} + \hat{\phi} \bar{Y}_0. \quad (2.20)$$

Shukla (1972), considerando k fixo, obteve também, aproximações de ordem n^{-1} para o valor esperado, a variância, o vício e o erro quadrático médio (EQM) de $\hat{X}_{0I}$ que são dadas por

$$\begin{aligned} E(\hat{X}_{0I}) &= X_0 + \frac{(n-1)\sigma_\epsilon^2(\bar{x} - X_0)}{n\beta^2 S_{xx}\rho} - \frac{2(n-1)\sigma_\epsilon^2(\bar{x} - X_0)}{n^2\beta^2 S_{xx}\rho^3}, \\ V(\hat{X}_{0I}) &= \frac{\sigma_\epsilon^2}{\beta^2 \rho^2} \left[\frac{1}{n} + \frac{1}{k} + \frac{(\bar{x} - \hat{X}_{0I})^2}{n S_{xx}} + \frac{\sigma_\epsilon^2(\rho^2 - 2\rho + 6)}{kn S_{xx} \beta^2 \rho^2} \right] - \frac{2\sigma_\epsilon^4(\bar{x} - \hat{X}_{0I})^2}{(n^3/(n-1)^2)\rho^4 \beta^4 S_{xx}^2}, \\ \text{Vício}(\hat{X}_{0I}) &= \frac{(n-1)\sigma_\epsilon^2(\bar{x} - X_0)}{n\beta^2 S_{xx}\rho} - \frac{2(n-1)\sigma_\epsilon^2(\bar{x} - X_0)}{n^2\beta^2 S_{xx}\rho^3}, \\ EQM(\hat{X}_{0I}) &= \frac{\sigma^2}{\beta^2 \rho^2} \left[\frac{1}{n} + \frac{1}{k} + \frac{(\bar{x} - \hat{X}_{0I})^2}{n S_{xx}} + \frac{\sigma^2(\rho^2 - 2\rho + 6)}{kn S_{xx} \beta^2 \rho^2} \right] \\ &\quad - \frac{\sigma^4(\bar{x} - \hat{X}_{0I})^2}{(n^2/(n-1)^2)\rho^2 \beta^4 S_{xx}^2} \left(1 - \frac{6}{n\rho^2} \right), \end{aligned}$$

sendo $\rho = 1 + \frac{\sigma^2}{\beta^2(n/(n-1))S_{xx}}$.

Notemos que o estimador inverso $\hat{X}_{0I}$ é viciado mesmo assintoticamente e só terá vício nulo quando $X_0 = \bar{x}$.

Muitos pesquisadores tentaram estabelecer, adotando diversos critérios de comparação, propriedades estatísticas dos estimadores clássico e inverso, sendo bastante discutidas as limitações de cada estimador em função dos tamanhos da amostra no primeiro e segundo estágio. Williams (1969) provou que o erro quadrático médio do estimador clássico é infinito para $n \geq 4$, em que n é o tamanho da amostra no primeiro estágio. Berkson (1969) e Shukla (1972) mostraram que o estimador clássico é consistente e que o erro quadrático médio assintótico do estimador clássico é menor que o do inverso, exceto quando o parâmetro de interesse está próximo à média dos valores iniciais de x . Outros pesquisadores com o seu próprio critério de comparação chegaram às mesmas conclusões de Berkson e Shukla. Shukla (1972) concluiu também que, quando n é pequeno, o estimador inverso produz um erro quadrático médio menor que o estimador clássico, particularmente para interpolação. Já, quando o número k , tamanho da amostra no segundo estágio, é grande, é improvável que o método inverso seja mais vantajoso que o método clássico. Os principais resultados podem ser encontrados em Brown (1993).

2.2.3 Simulações

Como vimos na Seção 2.2.1, temos duas aproximações para a variância de $\hat{X}_{0C}$. O guia EURACHEM recomenda o uso da expressão (2.10), no entanto, a expressão (2.12) obtida por Shukla (1972) parece ser mais adequada pois considera k fixo.

Nesta seção, nosso objetivo é verificar o comportamento dessas duas aproximações e estudar as propriedades dos estimadores de máxima verossimilhança em amostras finitas. Avaliamos, também, o desempenho dessas variâncias na porcentagem de cobertura e comprimento dos intervalos de confiança.

Para a obtenção dos resultados utilizamos o pacote "MATHCAD 2001 Professional".

Foram geradas 5 000 amostras do modelo de calibração usual dado em (2.2) e (2.3). Em todas as amostras os valores utilizados para os parâmetros α e β foram 0,1 e 2, respectivamente. Consideramos a curva de calibração na faixa de concentração $[0,2]$. Os valores das concentrações padrões foram $x_1 = 0$, $x_i = x_{i-1} + \frac{2}{n-1}$, $i = 2, \dots, n$, e os valores considerados para o parâmetro X_0 foram 0,01 (valor no extremo inferior), 0,8 (valor próximo à média) e 1,9 (valor no extremo superior). Para σ_ϵ^2 utilizamos dois valores, 0,04 considerada como uma variância "pequena", e 0,4 como uma variância "grande". Os tamanhos das amostras nos dois estágios do modelo de calibração foram $n = 5, 20, 100$ e $k = 2, 20, 100$.

Os vícios médios empíricos são dados por $\sum_{j=1}^{5000} (\hat{\psi} - \psi)/5000$ e os erros quadráticos médios (EQMs) empíricos são dados por $\sum_{j=1}^{5000} (\hat{\psi} - \psi)^2/5000$, em que $\hat{\psi}$ é um estimador de $\psi = \alpha$ ou β ou X_0 . A média das variâncias estimadas de $\hat{X}_0$ são dadas por $\sum_{j=1}^{5000} \hat{V}(\hat{X}_{0C})/5000$, em que $\hat{V}(\hat{X}_{0C}) = \hat{V}_1(\hat{X}_{0C})$ ou $\hat{V}_2(\hat{X}_{0C})$, sendo $\hat{V}_1(\hat{X}_{0C})$ e $\hat{V}_2(\hat{X}_{0C})$ as estimativas das variáveis obtidas a partir das expressões (2.10) e (2.12), respectivamente. As variâncias teóricas de $\hat{X}_{0C}$ denotadas por $V_1(\hat{X}_{0C})$ e $V_2(\hat{X}_{0C})$, referem-se, respectivamente, às expressões (2.10) e (2.12) avaliadas nos parâmetros.

A Tabela 2.1 mostra o vício médio e o EQM empírico dos estimadores de α e β . Observando essa tabela, verificamos que os valores dos vícios e EQMs empíricos para $\sigma_\epsilon^2 = 0,4$ são maiores quando comparados com os resultados para $\sigma_\epsilon^2 = 0,04$. Como $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$ não dependem do segundo estágio, os resultados para $X_0 = 0,01; 0,8; 1,9$ são próximos e não variam com k . Observamos, também, que os EQMs diminuem com o aumento do tamanho da amostra do primeiro estágio.

Nas Tabelas 2.2 e 2.3 apresentamos os valores do vício e EQM empírico, a média das variâncias estimadas e as variâncias teóricas do estimador clássico, $\hat{X}_{0C}$. Analisando a Tabela 2.2 observamos que os valores teóricos das variâncias do Shukla ($V_2(\hat{X}_0)$) e do guia ($V_1(\hat{X}_0)$) coincidem. Na Tabela 2.3 verificamos que esses valores são próximos, sendo que a variância do Shukla é um pouco maior do que a do guia quando a amostra do segundo estágio é pequena. Esse mesmo comportamento acontece com a variância estimada. As

tabelas mostram, também, que o vício médio e o EQM diminuem quando aumentamos o tamanho das amostras dos dois estágios. Além disso, o EQM e as variâncias teóricas estão próximos, principalmente quando a amostra do primeiro estágio é grande. Observa-se ainda que os vícios médios e EQM da Tabela 2.3 são maiores quando comparados aos da Tabela 2.2.

A Tabela 2.4 apresenta as porcentagens de cobertura e amplitude dos intervalos de confiança para o parâmetro X_0 . Os intervalos foram construídos com nível de confiança de 95% segundo (3.21), em que $\hat{V}(\hat{X}_{0C}) = \hat{V}_1(\hat{X}_{0C})$ ou $\hat{V}_2(\hat{X}_{0C})$ e foram denominados como "Guia" e "Shukla", respectivamente. Analisando essa tabela observamos que as porcentagens de cobertura e as amplitudes dos intervalos de confiança "Guia" e "Shukla" são sempre semelhantes. Verificamos que para todos os valores considerados de X_0 , n , σ_ϵ^2 e k , com exceção de $n = 5$ e $k = 2$, a porcentagem de cobertura está próxima de 95%. No entanto, notamos que as amplitudes aumentam à medida que aumentamos a variância σ_ϵ^2 e diminuem à medida que aumentamos os tamanhos das amostras do primeiro e segundo estágio.

Tabela 2.1: Vício e erro quadrático médio empírico de $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$.

X_0	n	k	$\sigma_\epsilon^2 = 0,04$				$\sigma_\epsilon^2 = 0,4$			
			$\hat{\alpha}$		$\hat{\beta}$		$\hat{\alpha}$		$\hat{\beta}$	
			Vício	EQM	Vício	EQM	Vício	EQM	Vício	EQM
0,01	5	2	0,0007	0,0245	-0,0001	0,0163	-0,0120	0,2313	0,0029	0,1535
		20	-0,0022	0,0237	0,0017	0,0163	-0,0016	0,2445	-0,0019	0,1580
		100	-0,0004	0,0237	0,0002	0,0158	-0,0025	0,2387	0,0045	0,1583
	20	2	-0,0002	0,0075	-0,0004	0,0054	-0,0032	0,0752	0,0045	0,0544
		20	0,0000	0,0075	-0,0002	0,0054	0,0036	0,0737	-0,0014	0,0540
		100	0,0007	0,0075	-0,0003	0,0054	0,0027	0,0753	-0,0039	0,0550
	100	2	0,0005	0,0015	-0,0004	0,0012	-0,0012	0,0159	0,0029	0,0119
		20	0,0008	0,0016	-0,0005	0,0012	-0,0045	0,0158	0,0045	0,0120
		100	0,0009	0,0016	-0,0005	0,0012	0,0017	0,0163	-0,0012	0,0122
0,8	5	2	-0,0022	0,0243	0,0032	0,0158	0,0028	0,2428	-0,0005	0,1586
		20	-0,0018	0,0241	0,0031	0,0156	0,0018	0,2415	0,0015	0,1609
		100	0,0017	0,0245	-0,0014	0,0164	-0,0002	0,2418	0,0027	0,1616
	20	2	0,0010	0,0076	-0,0004	0,0054	0,0014	0,0755	0,0008	0,0550
		20	-0,0003	0,0077	0,0003	0,0056	-0,0043	0,0742	0,0031	0,0542
		100	-0,0013	0,0073	0,0013	0,0053	0,0064	0,0743	-0,0014	0,0531
	100	2	0,0004	0,0015	-0,0006	0,0011	0,0022	0,0159	-0,0011	0,0121
		20	0,0013	0,0016	-0,0010	0,0012	0,0019	0,0159	-0,0015	0,0121
		100	0,0006	0,0016	-0,0007	0,0012	-0,0022	0,0156	0,0023	0,0119
1,9	5	2	0,0029	0,0235	-0,0004	0,0159	0,0100	0,2438	-0,0071	0,1621
		20	0,0000	0,0240	-0,0004	0,0160	0,0072	0,2479	-0,0030	0,1646
		100	0,0017	0,0236	0,0005	0,0156	-0,0145	0,2438	0,0101	0,1644
	20	2	0,0030	0,0073	-0,0021	0,0054	-0,0058	0,0730	0,0021	0,0526
		20	0,0011	0,0074	-0,0011	0,0054	0,0037	0,0739	-0,0020	0,0526
		100	0,0010	0,0074	-0,0010	0,0054	-0,0025	0,0733	0,0013	0,0537
	100	2	-0,0006	0,0016	0,0006	0,0012	-0,0026	0,0161	0,0035	0,0121
		20	0,0000	0,0016	-0,0001	0,0012	-0,0013	0,0158	0,0017	0,0116
		100	0,0000	0,0016	0,0002	0,0012	-0,0014	0,0159	0,0018	0,0119

Tabela 2.2: Vício e erro quadrático médio empírico, média das variâncias estimadas e variância teórica de $\hat{X}_0$, para $\sigma_\epsilon^2 = 0,04$.

X_0	n	k	Empírico		Variância estimada		Variância teórica	
			Vício	EQM	$\hat{V}_1(\hat{X}_0)$	$\hat{V}_2(\hat{X}_0)$	$V_1(\hat{X}_0)$	$V_2(\hat{X}_0)$
0,01	5	2	-0,0032	0,0109	0,0063	0,0064	0,0109	0,0110
		20	-0,0034	0,0064	0,0059	0,0059	0,0064	0,0064
		100	-0,0036	0,0061	0,0060	0,0060	0,0060	0,0060
	20	2	-0,0022	0,0067	0,0059	0,0059	0,0068	0,0069
		20	-0,0017	0,0024	0,0022	0,0022	0,0023	0,0023
		100	-0,0017	0,0020	0,0019	0,0019	0,0019	0,0019
	100	2	-0,0001	0,0056	0,0053	0,0053	0,0054	0,0054
		20	-0,0010	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009
		100	-0,0007	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
0,80	5	2	-0,0016	0,0072	0,0041	0,0041	0,0072	0,0072
		20	-0,0016	0,0027	0,0024	0,0024	0,0027	0,0027
		100	-0,0012	0,0023	0,0022	0,0022	0,0023	0,0023
	20	2	-0,0003	0,0055	0,0048	0,0048	0,0056	0,0056
		20	-0,0003	0,0011	0,0010	0,0010	0,0011	0,0011
		100	-0,0002	0,0006	0,0006	0,0006	0,0007	0,0007
	100	2	-0,0003	0,0053	0,0050	0,0050	0,0051	0,0051
		20	-0,0004	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006	0,0006
		100	-0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
1,90	5	2	0,0030	0,0099	0,0061	0,0061	0,0102	0,0103
		20	0,0031	0,0059	0,0052	0,0052	0,0057	0,0057
		100	0,0022	0,0053	0,0053	0,0053	0,0053	0,0053
	20	2	0,0022	0,0065	0,0057	0,0058	0,0066	0,0066
		20	0,0021	0,0021	0,0020	0,0020	0,0021	0,0021
		100	0,0015	0,0017	0,0017	0,0017	0,0017	0,0017
	100	2	-0,0013	0,0053	0,0052	0,0052	0,0053	0,0053
		20	0,0009	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008	0,0008
		100	0,0002	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004

Tabela 2.3: Vício e erro quadrático médio empírico, média das variâncias estimadas e variância teórica de $\hat{X}_0$, para $\sigma_\epsilon^2 = 0,4$.

X_0	n	k	Empírico		Variância estimada		Variância teórica	
			Vício	EQM	$\hat{V}_1(\hat{X}_0)$	$\hat{V}_2(\hat{X}_0)$	$V_1(\hat{X}_0)$	$V_2(\hat{X}_0)$
0,01	5	2	-0,0366	0,1351	0,0845	0,0892	0,1092	0,1152
		20	-0,0434	0,0920	0,0859	0,0868	0,0642	0,0648
		100	-0,0440	0,0847	0,0908	0,0910	0,0602	0,0603
	20	2	-0,0077	0,0716	0,0633	0,0653	0,0683	0,0703
		20	-0,0173	0,0254	0,0243	0,0245	0,0233	0,0235
		100	-0,0161	0,0218	0,0215	0,0216	0,0193	0,0193
	100	2	-0,0033	0,0542	0,0526	0,0531	0,0539	0,0543
		20	0,0000	0,0091	0,0088	0,0088	0,0089	0,0089
		100	-0,0037	0,0052	0,0049	0,0049	0,0049	0,0049
0,80	5	2	-0,0138	0,0846	0,0510	0,0562	0,0716	0,0776
		20	-0,0085	0,0312	0,0292	0,0300	0,0266	0,0272
		100	-0,0114	0,0263	0,0276	0,0278	0,0226	0,0227
	20	2	-0,0056	0,0575	0,0509	0,0529	0,0555	0,0576
		20	-0,0020	0,0108	0,0103	0,0105	0,0105	0,0107
		100	-0,0062	0,0071	0,0068	0,0069	0,0065	0,0066
	100	2	-0,0040	0,0509	0,0502	0,0507	0,0511	0,0516
		20	0,0009	0,0062	0,0061	0,0061	0,0061	0,0062
		100	0,0001	0,0021	0,0021	0,0021	0,0021	0,0021
1,90	5	2	0,0464	0,1333	0,0836	0,0891	0,1024	0,1084
		20	0,0426	0,0805	0,0791	0,0800	0,0574	0,0580
		100	0,0393	0,0744	0,0777	0,0779	0,0534	0,0535
	20	2	0,0092	0,0703	0,0610	0,0629	0,0660	0,0680
		20	0,0099	0,0222	0,0215	0,0218	0,0210	0,0212
		100	0,0125	0,0182	0,0185	0,0186	0,0170	0,0170
	100	2	0,0014	0,0543	0,0524	0,0528	0,0534	0,0538
		20	0,0012	0,0082	0,0083	0,0083	0,0084	0,0084
		100	0,0015	0,0044	0,0044	0,0044	0,0044	0,0044

Tabela 2.4: Porcentagem de cobertura (%) e amplitude (A) dos intervalos de 95% de confiança para o parâmetro X_0 .

X_0	n	k	$\sigma_\epsilon^2 = 0,04$				$\sigma_\epsilon^2 = 0,4$			
			Guia		Shukla		Guia		Shukla	
			%	A	%	A	%	A	%	A
0,01	5	2	79,76	0,29	79,76	0,29	80,92	1,02	81,40	1,05
		20	92,12	0,29	92,12	0,29	92,32	1,05	92,38	1,05
		100	94,40	0,30	94,40	0,30	94,22	1,06	94,22	1,06
	20	2	91,56	0,30	91,58	0,30	92,04	0,96	92,28	0,98
		20	92,76	0,18	92,76	0,18	93,52	0,59	93,58	0,59
		100	94,54	0,17	94,54	0,17	94,38	0,56	94,40	0,56
	100	2	93,84	0,28	93,90	0,28	94,30	0,90	94,44	0,90
		20	93,64	0,12	93,64	0,12	94,24	0,37	94,26	0,37
		100	94,50	0,09	94,50	0,09	94,08	0,27	94,12	0,27
0,8	5	2	78,98	0,24	79,02	0,24	79,52	0,80	80,04	0,83
		20	92,48	0,19	92,54	0,19	94,12	0,64	94,22	0,65
		100	94,76	0,18	94,76	0,18	96,18	0,62	96,18	0,63
	20	2	91,80	0,27	91,80	0,27	91,78	0,86	92,00	0,88
		20	93,40	0,12	93,44	0,12	94,16	0,39	94,30	0,40
		100	94,20	0,10	94,22	0,10	95,04	0,32	95,08	0,32
	100	2	94,52	0,28	94,52	0,28	95,10	0,87	95,20	0,88
		20	94,98	0,10	94,98	0,10	93,98	0,30	94,06	0,30
		100	94,66	0,06	94,66	0,06	94,38	0,18	94,38	0,18
1,9	5	2	79,82	0,29	79,88	0,29	81,02	0,98	81,44	1,01
		20	92,32	0,28	92,34	0,28	92,68	0,99	92,78	0,99
		100	94,22	0,28	94,22	0,28	94,44	1,01	94,44	1,01
	20	2	91,56	0,29	91,56	0,29	92,02	0,94	92,40	0,96
		20	93,24	0,17	93,26	0,17	93,84	0,56	93,94	0,56
		100	94,68	0,16	94,68	0,16	94,70	0,52	94,70	0,52
	100	2	95,14	0,28	95,14	0,28	94,18	0,90	94,22	0,90
		20	94,90	0,11	94,96	0,11	94,62	0,36	94,64	0,36
		100	94,44	0,08	94,44	0,08	94,74	0,26	94,76	0,26

Modelo de calibração para observações controladas

Nesse capítulo, apresentamos uma breve descrição da preparação da amostra e da solução-padrão. O processo de preparação das soluções-padrão acarreta uma incerteza na obtenção da concentração requerida para essas soluções. O modelo de calibração usual apresentado no Capítulo 2 não contempla a existência dessa incerteza, e na literatura não se tem um modelo de calibração que descreva o processo de medições utilizado na análise química. Alguns modelos de calibração (homoscedástico e heteroscedástico) que consideram o erro da solução-padrão são propostos. Para finalizar o capítulo desenvolvemos estudos de simulação.

3.1 Processo de preparação da amostra

Uma amostra, chamada de *amostra bruta* ou *amostra geral*, é derivada de um lote e é fornecida pelo cliente do laboratório.

No laboratório a amostra bruta é transformada em *amostra laboratorial* seguindo o processo estabelecido pelas normas. Por exemplo, uma amostra bruta sólida pode passar por um procedimento que a transforma em partículas pequenas ou em pó fino.

Da amostra laboratorial pequenas porções são pesadas numa balança analítica¹ tentando-se obter aproximadamente a mesma massa (geralmente, estão em um intervalo de 0,2 a 1 g). As amostras pesadas são transformadas em estado líquido, chamada *solução-amostra*, para então serem analisadas. Por exemplo: deseja-se analisar o elemento sódio (Na) de um determinado material, então três amostras são obtidas da amostra laboratorial tentando-se obter 0,25g. As três amostras fornecem os pesos 0,2528g ; 0,2523g e 0,2522g respectivamente. Depois, cada amostra é transformada na forma de solução.

O processo de transformação das massas pesadas na forma de solução é feito de acordo com o tipo de amostra. Por exemplo, em um determinado processo, num primeiro passo são adicionados ácidos tais como o ácido sulfúrico, fluorídrico, nítrico ou clorídrico, nas correspondentes amostras pesadas. Esta amostra acidificada (num béquer) é levada na chapa quente por um determinado tempo e a uma temperatura adequada. Após esfriado o béquer, o conteúdo é transferido para um balão volumétrico de 250-mL e para obter-se a solução-amostra acrescenta-se água. Se for necessário são feitas diluições apropriadas para, finalmente, essas alíquotas, de concentração X_0 , serem lidas pelo equipamento.

3.2 Processo de preparação das soluções-padrão

Suponha que o químico quer obter n soluções-padrão com concentração fixada, $c_{2i}, i = 1, \dots, n$ (essas concentrações serão utilizadas no primeiro estágio do modelo de calibração, com $X_i = c_{2i}$). Vejamos como esse processo é realizado: o fabricante fornece ao laboratório o material de referência tendo uma concentração estimada c_0 (mg/L) e uma incerteza $u(c_0)$. Pipeta-se uma quantidade p_0 cuja incerteza é $u(p_0)$, transfere-se a um balão e adicionam-se os reagentes, resultando um volume b_0 (sendo a sua incerteza $u(b_0)$). Deste último balão são pipetadas pequenas quantidades $p_i, i = 1, \dots, n$, (cuja incerteza é $u(p_i), i = 1, \dots, n$, respectivamente) que são transferidas a n balões. Os balões são completados

¹Balança que possui em uma sensibilidade pelo menos igual a 0,1 mg.

com reagentes convenientemente a fim de obter os volumes $b_i, i = 1, \dots, n$, (sendo a sua incerteza $u(b_i), i = 1, \dots, n$, respectivamente), para se conseguir as soluções-padrão com as concentrações desejadas.

Em cada fase do processo o que se quer medir é a densidade (massa/volume). Na fase 1, tem-se que a concentração no balão b_0 é

$$c_1 = \frac{c_0 p_0}{b_0}, \quad (3.1)$$

já na fase 2, temos que a concentração é

$$c_{2i} = \frac{c_1 p_i}{b_i}, \quad (3.2)$$

ou

$$c_{2i} = \frac{c_0 p_0 p_i}{b_0 b_i}. \quad (3.3)$$

Note que tem-se um erro proveniente do material de referência $u(c_0)$ e outros erros, $u(p_0)$, $u(p_i)$, $u(b_0)$, $u(b_i)$, gerados dentro do processo, portanto a concentração c_{2i} não está isenta de erro.

Vejamos, graficamente, a explicação do processo de preparação do padrão.

O material de referência pode ser líquido ou sólido. Quando é sólido tem que ser transformado em solução de acordo com as indicações do fabricante.

O seguinte gráfico mostra o processo realizado na fase 1 para o caso em que o material de referência é sólido.

Figura 3.1: Transformação do material de referência (Fase 1)

Os passos seguidos no gráfico acima são: primeiramente o soluto é pesado, a seguir é transferido ao balão, onde adiciona-se o solvente e agita-se suavemente para obter-se uma solução homogênea. São extraídas pequenas quantidades para a preparação das soluções-padrão.

As fases 1 e 2 são resumidas no seguinte gráfico:

Figura 3.2: Preparação das soluções-padrão

3.3 Modelo de calibração controlada

A variável independente x da equação 2.2 representa, na análise química, as verdadeiras concentrações das soluções-padrão, mas como apresentamos na Seção 3.2, o processo de preparação das soluções-padrão envolve erros de medida, o que leva a não obtenção da verdadeira concentração.

Existem várias situações práticas em que a variável independente x é medida com erro. Nesse caso, segundo Berkson (1950) torna-se necessário definir o tipo de observação: controlada e não controlada.

As observações são ditas *não controladas* quando o procedimento utilizado para se obter o verdadeiro valor da variável independente x_i produz um erro e o valor observado passa a ser

$$X_i = x_i + \delta_i. \quad (3.4)$$

Temos que x_i é uma quantidade fixada, porém desconhecida, enquanto que o erro δ_i e, conseqüentemente, X_i são variáveis aleatórias. O modelo definido por (2.2) e (3.4) é chamado de modelo com erro nas variáveis (Fuller, 1987) e nesse caso, existe correlação entre os erros do modelo e a variável X_i . Já, o modelo definido por (2.2), (2.3) e (3.4) é chamado de modelo de calibração com erro nas variáveis (Lima, 1996).

As observações são ditas *controladas* quando um valor X_i é pré-definido de acordo com a conveniência do experimento e um procedimento é estabelecido tentando-se atingir esse valor. Esse experimento fornece x_i , mas que não é observado e é tal que

$$x_i = X_i - \delta_i. \quad (3.5)$$

Nesse caso, a quantidade fixada é X_i e o erro δ_i e x_i são variáveis aleatórias. O modelo definido por (2.2) e (3.5) é conhecido como modelo de Berkson e nesse caso, os erros do modelo e X_i são independentes.

Estamos interessados em estudar o caso onde as concentrações-padrão são fixadas pelo

3.3 Modelo de calibração controlada

químico, portanto de acordo com Berkson estamos no caso da observação controlada.

O modelo definido pelas equações (2.2) e (2.3) não considera erro na preparação da solução-padrão, por isso deve ser redefinido considerando as observações controladas para a variável independente. Assim, considerando as equações (2.2) e (2.3) juntamente com a equação (3.5) temos que

$$Y_i = \alpha + \beta X_i + (\epsilon_i - \beta \delta_i), \quad i = 1, \dots, n, \quad (3.6)$$

$$Y_{0i} = \alpha + \beta X_0 + \epsilon_i, \quad i = n+1, \dots, n+k, \quad (3.7)$$

com as seguintes suposições sobre os erros aleatórios:

- ϵ_i segue uma distribuição normal com média zero e variância σ_ϵ^2 ,
- $E(\delta_i) = 0$, $V(\delta_i) = \sigma_{\delta_i}^2$,
- $cov(\epsilon_i, \epsilon_j) = 0, i \neq j$, $cov(\delta_i, \delta_j) = 0, i \neq j$, e $cov(\delta_i, \epsilon_j) = 0$ para todo i, j .

A variável X é controlada e $\epsilon_i - \beta \delta_i$ não depende de X_i . A equação (3.6), correspondente ao primeiro estágio com $\delta_i \sim N(0, \sigma_\delta^2)$ é conhecida como modelo de regressão de Berkson (Cheng, 1999). Se as variâncias $\sigma_{\delta_i}^2$ são iguais para $i = 1, \dots, n$ temos o modelo de calibração homoscedástico, caso contrário, temos o modelo de calibração heteroscedástico que serão estudados a seguir.

3.3.1 Modelo homoscedástico

O modelo definido por (3.6) e (3.7), com a suposição adicional de que $\delta_i, i = 1, \dots, n$ são identicamente distribuídos com distribuição normal com média zero e variância constante σ_δ^2 , caracteriza o modelo homoscedástico.

A seguir derivamos os estimadores de máxima verossimilhança para os parâmetros desse modelo.

Para o modelo homoscedástico, o logaritmo da função de verosimilhança é dado por:

$$l(\alpha, \beta, X_0, \sigma_\epsilon^2, \sigma_\delta^2) \propto -\frac{n}{2} \log(\sigma_\epsilon^2 + \beta \sigma_\delta^2) - \frac{k}{2} \log(\sigma_\epsilon^2) - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sigma_\epsilon^2 + \beta \sigma_\delta^2} \sum_{i=1}^n (Y_i - \alpha - \beta X_i)^2 + \frac{1}{\sigma_\epsilon^2} \sum_{i=n+1}^{n+k} (Y_{0i} - \alpha - \beta X_0)^2 \right]. \quad (3.8)$$

Resolvendo $\frac{\partial l}{\partial \alpha} = 0$ e $\frac{\partial l}{\partial X_0} = 0$ obtemos os EMV de α e X_0 , dados respectivamente por

$$\hat{\alpha} = \bar{Y} - \hat{\beta} \bar{X} \quad \text{e} \quad \hat{X}_0 = \frac{\bar{Y}_0 - \hat{\alpha}}{\hat{\beta}}.$$

Assim, a expressão (3.8) pode ser escrita como uma função apenas de β , σ_ϵ^2 e σ_δ^2 , ou seja:

$$l(\beta, \sigma_\epsilon^2, \sigma_\delta^2) \propto -\frac{n}{2} \log(\sigma_\epsilon^2 + \beta \sigma_\delta^2) - \frac{k}{2} \log(\sigma_\epsilon^2) - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\sigma_\epsilon^2 + \beta \sigma_\delta^2} \sum_{i=1}^n [(Y_i - \bar{Y}) - \beta(X_i - \bar{X})]^2 + \frac{1}{\sigma_\epsilon^2} \sum_{i=n+1}^{n+k} (Y_{0i} - \bar{Y}_0)^2 \right]. \quad (3.9)$$

Inicialmente, vamos obter, a partir de (3.9), os EMV de β , σ_ϵ^2 e σ_δ^2 . A seguir vamos considerar σ_δ^2 conhecida e obter os EMV apenas para β e σ_ϵ^2 .

Caso 1: variância σ_δ^2 desconhecida

Derivando a expressão (3.9) em relação aos parâmetros β , σ_ϵ^2 e σ_δ^2 e igualando a zero temos, respectivamente, as seguintes equações

$$\hat{\beta} \hat{\sigma}_\delta^2 (\hat{\sigma}_\epsilon^2 + \hat{\beta}^2 \hat{\sigma}_\delta^2 - S_{YY} + \hat{\beta} S_{XY}) = (S_{XY} - \hat{\beta} S_{XX}) \hat{\sigma}_\epsilon^2, \quad (3.10)$$

$$\hat{\sigma}_\epsilon^2 + \hat{\beta}^2 \hat{\sigma}_\delta^2 = S_{YY} - 2\hat{\beta} S_{XY} + \hat{\beta}^2 S_{XX}, \quad (3.11)$$

$$\frac{k S_{Y_0 Y_0}}{(\hat{\sigma}_\epsilon^2)^2} - \frac{k}{\hat{\sigma}_\epsilon^2} = \frac{n}{\hat{\sigma}_\epsilon^2 + \hat{\beta}^2 \hat{\sigma}_\delta^2} - \frac{n(S_{YY} - 2\hat{\beta} S_{XY} + \hat{\beta}^2 S_{XX})}{(\hat{\sigma}_\epsilon^2 + \hat{\beta}^2 \hat{\sigma}_\delta^2)^2}, \quad (3.12)$$

em que $S_{Y_0 Y_0} = \frac{1}{k} \sum_{i=n+1}^{n+k} (Y_{0i} - \bar{Y}_0)^2$.

De (3.10) e (3.11) obtemos a seguinte equação

$$(\hat{\beta} S_{XX} - S_{XY})(S_{YY} - 2\hat{\beta} S_{XY} + \hat{\beta}^2 S_{XX}) = 0,$$

logo

$$\hat{\beta} S_{XX} - S_{XY} = 0 \quad \text{ou} \quad (3.13)$$

$$S_{YY} - 2\hat{\beta} S_{XY} + \hat{\beta}^2 S_{XX} = 0. \quad (3.14)$$

Mas, segundo a desigualdade de Cauchy-Schwarz, $S_{XX}S_{YY} \geq S_{XY}^2$, então a equação (3.14) tem raízes reais se e somente se $Y_i = cX_i$, em que c é constante. Portanto pela equação (3.13) temos que $\hat{\beta} = \frac{S_{XY}}{S_{XX}}$.

Isolando o estimador de σ_δ^2 na equação (3.11) temos que

$$\hat{\sigma}_\delta^2 = \frac{(S_{YY} - 2\hat{\beta}S_{XY} + \hat{\beta}^2S_{XX}) - \hat{\sigma}_\epsilon^2}{\hat{\beta}^2}.$$

Das equações (3.11) e (3.12) obtemos o estimador de σ_ϵ^2 dado por

$$\hat{\sigma}_\epsilon^2 = S_{Y_0Y_0}. \quad (3.15)$$

A matriz de informação esperada de Fisher de $\theta = (\alpha, \beta, X_0, \sigma_\delta^2, \sigma_\epsilon^2)$ é dada por:

$$I(\theta) = \begin{pmatrix} \frac{n}{\gamma} + \frac{k}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{n\bar{X}}{\gamma} + \frac{kX_0}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{k\beta}{\sigma_\epsilon^2} & 0 & 0 \\ \frac{n\bar{X}}{\gamma} + \frac{kX_0}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{\sum_{i=1}^n X_i^2}{\gamma} + \frac{2n\beta^2\sigma_\delta^4}{\gamma^2} + \frac{kX_0^2}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{k\beta X_0}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{n\beta^3\sigma_\delta^2}{\gamma^2} & \frac{n\beta\sigma_\delta^2}{\gamma^2} \\ \frac{k\beta}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{k\beta X_0}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{k\beta^2}{\sigma_\epsilon^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{n\beta^3\sigma_\delta^2}{\gamma^2} & 0 & \frac{n\beta^4}{2\gamma^2} & \frac{n\beta^2}{2\gamma^2} \\ 0 & \frac{n\beta\sigma_\delta^2}{\gamma^2} & 0 & \frac{n\beta^2}{2\gamma^2} & \frac{n}{2\gamma^2} + \frac{k}{2\sigma_\epsilon^4} \end{pmatrix}$$

em que

$$\gamma = \beta\sigma_\delta^2 + \sigma_\epsilon^2. \quad (3.16)$$

Quando $k = qn$, $q \in Q^+$ e para $n \rightarrow \infty$ o estimador $\hat{\theta}$ tem distribuição aproximadamente normal com média θ e variância $I(\theta)^{-1}$, assim temos que a variância aproximada até ordem n^{-1} de $\hat{X}_0$ é

$$\begin{aligned} V_1(\hat{X}_0) &= \frac{1}{nk\beta^2} \left[\frac{-n\sigma_\epsilon^2 \sum_{i=1}^n X_i^2 - nkX_0^2\gamma - k \sum_{i=1}^n X_i^2\gamma + n^2\bar{X}^2\sigma_\epsilon^2 + 2nk\bar{X}X_0\gamma}{-nS_{XX}} \right] \\ &= \frac{\sigma_\epsilon^2}{\beta^2} \left[\frac{1}{k} + \frac{\gamma}{n\sigma_\epsilon^2} + \frac{\gamma}{\sigma_\epsilon^2} \frac{(\bar{X} - X_0)^2}{nS_{XX}} \right]. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Considerando k fixo e expandindo $\hat{X}_0$ em série de Taylor no ponto (α, β) obtemos as seguintes aproximações, ignorando os termos de ordem menor que n^{-2} , para a variância e

o vício de $\hat{X}_0$:

$$V_2(\hat{X}_0) = \frac{\sigma_\epsilon^2}{\beta^2} \left[\frac{1}{k} + \frac{\gamma}{n\sigma_\epsilon^2} + \frac{\gamma(\bar{X} - \hat{X}_0)^2}{\sigma_\epsilon^2 n S_{XX}} + \frac{3\gamma}{kn\beta^2 S_{XX}} \right], \quad (3.18)$$

$$\text{Vício}(\hat{X}_0) = \frac{\gamma(\bar{X} - \hat{X}_0)}{\beta^2 n S_{XX}}. \quad (3.19)$$

Podemos observar que o estimador $\hat{X}_0$ de X_0 é viciado, mas é assintoticamente não viciado.

Com relação à variância do estimador $\hat{X}_0$, notemos que, quando $k = qn$, $q \in \mathbb{Q}^+$ e ignorando os termos de ordem menor que n^{-1} , a variância obtida em (3.18) coincide com a variância dada em (3.17) encontrada através da informação de Fisher. A equação (3.17) considera tamanhos de amostras grandes na primeira e segunda etapa (n e k), já a equação (3.18) considera amostra grande apenas na primeira etapa e uma amostra de tamanho fixo na segunda etapa.

Note que quando $\sigma_\delta^2 = 0$ as expressões das variâncias (3.17) e (3.18) são iguais a (2.10) e (2.12), respectivamente.

Para construir um intervalo de confiança para X_0 consideramos que

$$\frac{\hat{X}_{0C} - X_0}{\hat{V}(\hat{X}_0)} \xrightarrow{D} N(0, 1), \quad (3.20)$$

em que $\hat{V}(\hat{X}_C)$ é a variância dada em (3.17) ou (3.18) estimada. Logo, o intervalo de confiança aproximado para X_0 com um nível de confiança igual a $(1 - \alpha)$ é dado por

$$\left(\hat{X}_0 - z_{\frac{\alpha}{2}} \sqrt{\hat{V}(\hat{X}_0)}, \hat{X}_0 + z_{\frac{\alpha}{2}} \sqrt{\hat{V}(\hat{X}_0)} \right), \quad (3.21)$$

em que $z_{\frac{\alpha}{2}}$ é o quantil de ordem $(1 - \frac{\alpha}{2})$ da distribuição normal padrão.

Caso 2: variância σ_δ^2 conhecida

Supondo agora σ_δ^2 conhecida e igualando a zero a derivada de (3.9) em relação a β e σ_ϵ^2 , temos as seguintes equações, respectivamente,

$$\hat{\beta}\sigma_\delta^2(\hat{\sigma}_\epsilon^2 + \hat{\beta}^2\sigma_\delta^2 - S_{YY} + \hat{\beta}S_{XY}) = (S_{XY} - \hat{\beta}S_{XX})\hat{\sigma}_\epsilon^2, \quad (3.22)$$

$$\frac{kS_{Y_0Y_0}}{(\hat{\sigma}_\epsilon^2)^2} - \frac{k}{\hat{\sigma}_\epsilon^2} = \frac{n}{\hat{\sigma}_\epsilon^2 + \hat{\beta}^2\sigma_\delta^2} - \frac{S_{YY} - 2\hat{\beta}S_{XY} + \hat{\beta}^2S_{XX}}{(\hat{\sigma}_\epsilon^2 + \hat{\beta}^2\sigma_\delta^2)^2}. \quad (3.23)$$

As estimativas de β e σ_ϵ^2 são obtidas utilizando-se algum método iterativo para resolver as equações (3.22) e (3.23).

A matriz de informação esperada de Fisher de $\theta = (\alpha, \beta, X_0, \sigma_\epsilon^2)$ é dada por

$$I(\theta) = \begin{pmatrix} \frac{n}{\gamma} + \frac{k}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{n\bar{X}}{\gamma} + \frac{kX_0}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{k\beta}{\sigma_\epsilon^2} & 0 \\ \frac{n\bar{X}}{\gamma} + \frac{kX_0}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{\sum_{i=1}^n X_i^2}{\gamma} + \frac{2n\beta^2\sigma_\delta^4}{\gamma^2} + \frac{kX_0^2}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{k\beta X_0}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{n\beta\sigma_\delta^2}{\gamma^2} \\ \frac{k\beta}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{k\beta X_0}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{k\beta^2}{\sigma_\epsilon^2} & 0 \\ 0 & \frac{n\beta\sigma_\delta^2}{\gamma^2} & 0 & \frac{n}{2\gamma^2} + \frac{k}{2\sigma_\epsilon^4} \end{pmatrix}$$

sendo o parâmetro γ definido como em (3.16).

A variância aproximada de $\hat{X}_0$ obtida invertendo-se a matriz de informação de Fisher é

$$V(\hat{X}_0) = \frac{\sigma_\epsilon^2}{\beta^2} \left[\frac{1}{k} + \frac{\gamma}{n\sigma_\epsilon^2} + \frac{\gamma}{\sigma_\epsilon^2} E \right], \quad (3.24)$$

em que,

$$E = \frac{nX_0^2\sigma_\epsilon^4 + kX_0^2\gamma^2 - 2nX_0\bar{X}\sigma_\epsilon^4 - 2kX_0\bar{X}\gamma^2 + n\bar{X}^2\sigma_\epsilon^4 + k\bar{X}^2\gamma^2}{(n\sigma_\epsilon^4 + k\gamma^2) \sum_{i=1}^n X_i^2 + 2nk\beta^2\gamma\sigma_\delta^4 - n^2\bar{X}^2\sigma_\epsilon^4 - nk\bar{X}^2\gamma^2}.$$

Observe que fazendo $\sigma_\delta^2 = 0$, ou seja, a preparação da solução-padrão é isenta de erro, a expressão (3.24) se reduz a (2.10). Os EMV dos parâmetros α , β e X_0 do modelo de calibração usual são também os EMQ do modelo de calibração homoscedástico. No Apêndice 1 mostramos que sob o modelo homoscedástico esses estimadores são lineares não viciados de variância mínima. Para construir um intervalo de confiança para X_0 consideramos o intervalo (3.21), em que $\hat{V}(\hat{X}_{0C})$ é a variância dada em (3.24) estimada.

3.3.2 Modelo heteroscedástico

O modelo heteroscedástico é definido considerando o modelo dado pelas equações (3.6) e (3.7) com a suposição de que os erros δ_i , $i = 1, \dots, n$ têm distribuição normal com média zero e variância $\sigma_{\delta_i}^2$, respectivamente.

Note que o modelo homoscedástico é um caso particular do modelo heteroscedástico, considerando $\sigma_{\delta_i}^2 = \sigma_\epsilon^2$ para todo i . Vamos considerar apenas o caso em que as variâncias $\sigma_{\delta_i}^2$, $i = 1, \dots, n$ são conhecidas.

Para este modelo o logaritmo da função de verossimilhança é dado por:

$$l(\alpha, \beta, X_0, \sigma_\epsilon^2) \propto -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \log(\sigma_\epsilon^2 + \beta^2 \sigma_{\delta_i}^2) - \frac{k}{2} \log(\sigma_\epsilon^2) - \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^n \frac{(Y_i - \alpha - \beta X_i)^2}{\sigma_\epsilon^2 + \beta^2 \sigma_{\delta_i}^2} + \sum_{i=n+1}^{n+k} \frac{(Y_{0i} - \alpha - \beta X_0)^2}{\sigma_\epsilon^2} \right]. \quad (3.25)$$

Resolvendo $\frac{\partial L}{\partial \alpha} = 0$ e $\frac{\partial L}{\partial X_0} = 0$ obtemos os EMV de α e X_0 dados, respectivamente, por

$$\hat{\alpha} = \bar{Y} - \hat{\beta} \bar{X} \quad \text{e} \quad \hat{X}_0 = \frac{\bar{Y}_0 - \hat{\alpha}}{\hat{\beta}}.$$

Para obter os EMV podemos reescrever a expressão (3.25) da seguinte forma

$$l(\alpha, \beta, X_0, \sigma_\epsilon^2) \propto -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \log(\sigma_\epsilon^2 + \beta^2 \sigma_{\delta_i}^2) - \frac{k}{2} \log(\sigma_\epsilon^2) - \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^n \frac{[(Y_i - \bar{Y}) - \beta(X_i - \bar{X})]^2}{\sigma_\epsilon^2 + \beta^2 \sigma_{\delta_i}^2} + \frac{1}{\sigma_\epsilon^2} \sum_{i=n+1}^{n+k} (Y_{0i} - \bar{Y}_0)^2 \right]. \quad (3.26)$$

Fazendo $\frac{\partial L}{\partial \beta} = 0$ e $\frac{\partial L}{\partial \sigma_\epsilon^2} = 0$, a partir dessa expressão simplificada da verossimilhança temos o seguinte sistema de equações:

$$\sum_{i=1}^n \frac{\beta \sigma_{\delta_i}^2 [(\beta^2 \sigma_{\delta_i}^2 + \sigma_\epsilon^2) - (Y_i - \alpha - \beta X_i)^2]}{(\beta^2 \sigma_{\delta_i}^2 + \sigma_\epsilon^2)^2} = \sum_{i=1}^n \frac{X_i (Y_i - \alpha - \beta X_i)}{\beta^2 \sigma_{\delta_i}^2 + \sigma_\epsilon^2} \quad (3.27)$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{(\beta^2 \sigma_{\delta_i}^2 + \sigma_\epsilon^2) - (Y_i - \alpha - \beta X_i)^2}{(\beta^2 \sigma_{\delta_i}^2 + \sigma_\epsilon^2)^2} = \sum_{i=n+1}^{n+k} \frac{(Y_{0i} - \bar{Y}_0)^2}{\sigma_\epsilon^4} - \frac{k}{\sigma_\epsilon^2} \quad (3.28)$$

As estimativas de β e σ_ϵ^2 podem ser obtidas com ajuda de algum método iterativo que resolva o sistema de equações (3.27) e (3.28).

A informação esperada de Fisher $I(\theta) = I(\alpha, \beta, X_0, \sigma_\epsilon^2)$ é dada por:

$$I(\theta) = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i} + \frac{k}{\sigma_\epsilon^2} & \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{\gamma_i} + \frac{kX_0}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{k\beta}{\sigma_\epsilon^2} & 0 \\ \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{\gamma_i} + \frac{kX_0}{\sigma_\epsilon^2} & \sum_{i=1}^n \frac{X_i^2}{\gamma_i} + 2\beta^2 \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{\delta_i}^4}{\gamma_i^2} + \frac{kX_0^2}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{k\beta X_0}{\sigma_\epsilon^2} & \beta \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{\delta_i}^2}{\gamma_i^2} \\ \frac{k\beta}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{k\beta X_0}{\sigma_\epsilon^2} & \frac{k\beta^2}{\sigma_\epsilon^2} & 0 \\ 0 & \beta \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{\delta_i}^2}{\gamma_i^2} & 0 & \sum_{i=1}^n \frac{1}{2\gamma_i^2} + \frac{k}{2\sigma_\epsilon^4} \end{pmatrix}$$

em que $\gamma_i = \beta^2 \sigma_{\delta_i}^2 + \sigma_\epsilon^2$.

A variância aproximada de $\hat{X}_0$ é dada por:

$$V(\hat{X}_0) = \frac{\sigma_\epsilon^2}{\beta^2} \left[\frac{1}{n} + \frac{1}{k} - \frac{E_1}{n\sigma_\epsilon^2 E_2} \right], \quad (3.29)$$

em que

$$\begin{aligned} E_1 = & -n \sum_{i=1}^n \frac{X_0^2 \sigma_\epsilon^4}{\gamma_i} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i^2} - nk \sum_{i=1}^n \frac{X_0^2}{\gamma_i} - n \sum_{i=1}^n \frac{X_i^2 \sigma_\epsilon^4}{\gamma_i} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i^2} - nk \sum_{i=1}^n \frac{X_i^2}{\gamma_i} \\ & - 2n\beta^2 \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{\delta_i}^4 \sigma_\epsilon^4}{\gamma_i^2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i^2} - 2nk\beta^2 \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{\delta_i}^4}{\gamma_i^2} + 2n\beta^2 \sigma_\epsilon^2 \left[\sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{\delta_i}^2}{\gamma_i^2} \right]^2 \\ & + 2nX_0 \sigma_\epsilon^4 \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{\gamma_i} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i^2} + 2nkX_0 \sum_{i=1}^n \frac{X_i}{\gamma_i} + \sigma_\epsilon^6 \sum_{i=1}^n \frac{X_i^2}{\gamma_i} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i^2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i} \\ & + k\sigma_\epsilon^2 \sum_{i=1}^n \frac{X_i^2}{\gamma_i} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i} + 2\beta^2 \sigma_\epsilon^6 \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{\delta_i}^4}{\gamma_i^2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i^2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i} + 2k\beta^2 \sigma_\epsilon^2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i} \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{\delta_i}^4}{\gamma_i^2} \\ & - 2\beta^2 \sigma_\epsilon^6 \sum_{i=1}^n \left[\frac{\sigma_{\delta_i}^2}{\gamma_i^2} \right]^2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i} - 2\sigma_\epsilon^6 \left[\sum_{i=1}^n \frac{X_i}{\gamma_i} \right]^2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i^2} - k\sigma_\epsilon^2 \left[\sum_{i=1}^n \frac{X_i}{\gamma_i} \right]^2 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} E_2 = & \sigma_\epsilon^4 \sum_{i=1}^n \frac{X_i^2}{\gamma_i} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i^2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i} + k \sum_{i=1}^n \frac{X_i^2}{\gamma_i} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i} + 2\sigma_\epsilon^4 \beta^2 \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{\delta_i}^4}{\gamma_i^2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i^2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i} \\ & + 2k\beta^2 \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{\delta_i}^4}{\gamma_i^2} \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i} - 2\beta^2 \sigma_\epsilon^4 \left[\sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{\delta_i}^2}{\gamma_i^2} \right]^2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i} - \sigma_\epsilon^4 \left[\sum_{i=1}^n \frac{X_i}{\gamma_i} \right]^2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{\gamma_i^2} - k \left[\sum_{i=1}^n \frac{X_i}{\gamma_i} \right]^2. \end{aligned}$$

Note que quando $\sigma_{\delta_i}^2 = 0$, $i = 1, \dots, n$, a expressão (3.29) se reduz a variância do modelo usual dada em (2.10) e quando $\sigma_{\delta_i}^2 = \sigma_\delta^2$ para todo i , a expressão (3.29) se reduz à variância do modelo homoscedástico quando σ_δ^2 é conhecida dada em (3.24).

Para construir um intervalo de confiança para X_0 consideramos o intervalo (3.21), em que $\hat{V}(\hat{X}_{0C})$ é a variância dada em (3.29) estimada.

3.4 Simulações

Nesta seção apresentamos os resultados das simulações realizadas para os dois modelos homoscedásticos apresentados na Seção 3.3. O primeiro modelo supõe que a variância σ_δ^2 é desconhecida e o segundo supõe que a variância σ_δ^2 é conhecida, sendo nos dois casos a variância σ_ϵ^2 considerada desconhecida.

Com o objetivo de avaliar o desempenho dos estimadores propostos e verificar o impacto de considerar erroneamente o modelo usual, foram geradas 5000 amostras do modelo homoscedástico. Os parâmetros fixados são os mesmos considerados para a simulação feita no Capítulo 2, ou seja, $\alpha = 0,1$, $\beta = 2$, $\sigma_\epsilon^2 = 0,04$ e $0,4$, $X_0 = 0,01, 0,8$ e $1,9$, $X_1 = 0$ e $X_i = X_{i-1} + \frac{2}{n-1}$, $i = 2, \dots, n$. Para a variância σ_δ^2 designamos os valores $\sigma_\delta^2 = 0,01$ e $\sigma_\delta^2 = 0,1$, denominados de variância pequena e grande, respectivamente. No primeiro estágio consideramos amostras de tamanho $n = 5, 20$ e 100 e no segundo estágio, $k = 2, 20$ e 100 .

As Tabelas 3.1, 3.2, 3.11, 3.12, 3.13 e 3.14 apresentam o vício e EQM empírico dos estimadores de α e β . Nas Tabelas 3.11 a 3.14 utilizamos, também, os estimadores obtidos adotando-se o modelo usual (M-usual).

As Tabelas 3.3 a 3.6 e 3.15 a 3.18 apresentam o vício e EQM empírico, a variância teórica e a média das variâncias estimadas do estimador de X_0 . Além de serem considerados os resultados obtidos sob os modelos propostos nas Seções 3.3 e 3.4, apresentamos, também, os resultados obtidos adotando-se erroneamente o modelo usual. Nas Tabelas 3.3 a 3.6 são consideradas as expressões (3.17) e (3.18) obtidas para a variância de $\hat{X}_0$.

As Tabelas 3.7 a 3.10, 3.19 e 3.20 apresentam as porcentagens de cobertura e amplitude dos intervalos de 95% de confiança para o parâmetro X_0 . Nas Tabelas 3.7 a 3.10, as porcentagens e amplitudes $\%_1$ e A_1 e $\%_2$ e A_2 referem-se, respectivamente, aos intervalos de confiança construídos utilizando-se as expressões (3.17) e (3.18).

3.4 Simulações

As Tabelas 3.1 a 3.10 consideram o modelo homoscedástico com a variância σ_δ^2 desconhecida.

Observando as Tabelas 3.1 e 3.2 temos que os valores do vício e EQM de $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$ independem dos valores de X_0 e k , isso já era esperado pois mostramos na Seção 3.3.1 que os estimadores $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$ não dependem do segundo estágio. Verificamos, também, que os valores do vício dos estimadores $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$ são pequenos independentemente do tamanho da amostra, e isso ocorre para os diferentes valores de σ_ϵ^2 e σ_δ^2 . Em relação ao EQM, notamos que os valores dos EQM aumentam quando as variâncias de δ e ϵ aumentam, mas diminuem com o aumento do tamanho da amostra do primeiro estágio.

Analisando as Tabelas 3.3 a 3.6 temos que, quando σ_ϵ^2 e σ_δ^2 são pequenas (Tabela 3.3), o vício e EQM de $\hat{X}_0$ são pequenos mesmo para n e k pequenos. Notamos, também, que o acréscimo nas variâncias σ_ϵ^2 ou σ_δ^2 acarretam um aumento no vício e EQM empírico. Além disso, temos que o vício e o EQM de $\hat{X}_0$ são menores quando X_0 está no centro do intervalo de variação da variável X , isto é, $X_0 = 0,8$ e diminuem à medida que n e k crescem. Essas tabelas mostram que os valores das variâncias teóricas obtidas utilizando as expressões (3.17) e (3.18) são muito próximos independentemente dos valores de $\sigma_\epsilon^2, \sigma_\delta^2, X_0, n$ e k . Isso também se verifica em relação às médias das variâncias estimadas. Verificamos, também, que as variâncias teóricas e a média das variâncias estimadas do modelo proposto estão muito próximas dos valores de EQM quando $n \geq 20$ e $k \geq 20$. Por meio dessas tabelas, notamos que, se adotamos erroneamente os resultados obtidos sob o modelo usual, existem diferenças entre as médias das variâncias estimadas dos modelos usual e proposto. Na Tabela 3.6, verificamos que, quando n é pequeno, os valores da média das variâncias estimadas do modelo proposto e do usual são muito altos.

Analisando as Tabelas 3.7 a 3.10, observamos que para todo n e X_0 , se adotarmos incorretamente o modelo usual, as amplitudes diminuem muito com o aumento de k . Isso faz com que as porcentagens de cobertura diminuam afastando-se de 95%, exceto para o caso em que $\sigma_\delta^2 = 0,01$ e $\sigma_\epsilon^2 = 0,4$ (Tabela 3.8). Já, adotando-se o modelo proposto, à

3.4 Simulações

medida que k cresce, as amplitudes diminuem, mas as coberturas crescem se aproximando de 95%. As porcentagens de cobertura $\%_1$ e $\%_2$ e as amplitudes A_1 e A_2 são sempre muito próximas, sendo que a amplitude é menor para $X_0 = 0,8$. Em todas as tabelas, observamos que quando $k = 20$ ou 100 , à medida que n cresce, as amplitudes dos intervalos diminuem e as coberturas se aproximam de 95%. Na maioria dos casos, as amplitudes obtidas sob o modelo proposto são maiores do que as do modelo usual e estão mais próximas de 95%. Para $n = 5$ e $k = 2$ as tabelas indicam que as porcentagens de cobertura e as amplitudes dos intervalos de confiança sob ambos modelos são bem inferiores a 95%.

As Tabelas 3.11 a 3.20 apresentam os resultados para o modelo homoscedástico com a variância σ_δ^2 conhecida. O método iterativo utilizado foi Quasi-Newton (Polak, 1997).

Nas Tabelas 3.11 a 3.14 temos que os valores do vício e EQM dos estimadores $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$ independem dos valores de X_0 e k e diminuem com o aumento do tamanho da amostra do primeiro estágio, isso ocorre para os diferentes valores de σ_ϵ^2 e σ_δ^2 . Notamos, também, que os estimadores obtidos, adotando-se o modelo usual, apresentam um acréscimo no EQM.

Analisando as Tabelas 3.15 a 3.18 temos que o vício e EQM empírico diminuem à medida que n ou k cresce e são menores quando X_0 está no centro do intervalo de variação de X , isto é, $X_0 = 0,8$. O valor do EQM empírico, adotando-se o modelo usual e o modelo proposto, são próximos aos valores teóricos da variância para todo n , k , σ_ϵ^2 e σ_δ^2 , exceto quando σ_δ^2 é grande e $n = 5$. Quando σ_δ^2 é pequena (Tabelas 3.15 e 3.16) a média das variâncias estimadas do modelo usual são próximas aos valores fornecidos pelo modelo proposto e próximas dos valores teóricos. Quando σ_δ^2 é grande (Tabelas 3.17 e 3.18), em geral, a média da variância estimada do modelo usual é diferente dos resultados obtidos para o modelo proposto, sendo que a média da variância do modelo proposto é próxima da teórica.

Analisando as Tabelas 3.19 e 3.20, notamos que valem os mesmos comentários feitos em relação às Tabelas 3.7 a 3.10.

Tabela 3.1: Vício e erro quadrático médio empírico de $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$, quando $\sigma_\delta^2 = 0,01$ e desconhecida.

X_0	n	k	$\sigma_\epsilon^2 = 0,04$				$\sigma_\epsilon^2 = 0,40$			
			$\hat{\alpha}$		$\hat{\beta}$		$\hat{\alpha}$		$\hat{\beta}$	
			Vício	EQM	Vício	EQM	Vício	EQM	Vício	EQM
0,01	5	2	-0,0004	0,0470	-0,0009	0,0320	0,0009	0,2610	0,0029	0,1720
		20	0,0004	0,0470	-0,0045	0,0320	0,0073	0,2620	-0,0018	0,1820
		100	-0,0059	0,0470	0,0035	0,0320	-0,0042	0,2690	0,0064	0,1840
	20	2	0,0008	0,0150	-0,0009	0,0110	0,0025	0,0840	-0,0020	0,0600
		20	0,0008	0,0150	-0,0016	0,0110	0,0044	0,0820	-0,0056	0,0600
		100	0,0012	0,0150	-0,0002	0,0110	0,0022	0,0800	0,0020	0,0600
	100	2	0,0005	0,0032	-0,0003	0,0024	-0,0001	0,0170	-0,0004	0,0130
		20	-0,0003	0,0032	0,0005	0,0024	0,0022	0,0180	0,0000	0,0130
		100	0,0013	0,0032	-0,0011	0,0024	-0,0011	0,0180	0,0011	0,0130
0,8	5	2	-0,0004	0,0470	-0,0009	0,0320	0,0009	0,2610	0,0029	0,1720
		20	0,0004	0,0470	-0,0045	0,0320	0,0073	0,2620	-0,0018	0,1820
		100	-0,0059	0,0470	0,0035	0,0320	-0,0042	0,2690	0,0064	0,1840
	20	2	-0,0008	0,0150	0,0003	0,0110	-0,0070	0,0830	0,0020	0,0600
		20	-0,0003	0,0150	0,0001	0,0110	0,0001	0,0810	-0,0030	0,0590
		100	-0,0010	0,0150	0,0010	0,0110	-0,0010	0,0830	0,0011	0,0570
	100	2	-0,0009	0,0031	0,0007	0,0023	0,0005	0,0170	-0,0008	0,0130
		20	0,0002	0,0031	-0,0008	0,0023	-0,0033	0,0170	0,0014	0,0130
		100	-0,0004	0,0032	0,0002	0,0024	-0,0003	0,0180	0,0000	0,0130
1,9	5	2	-0,0043	0,0500	0,0033	0,0330	0,0000	0,2630	-0,0056	0,1750
		20	-0,0047	0,0460	0,0002	0,0300	-0,0058	0,2580	-0,0068	0,1740
		100	-0,0008	0,0490	-0,0014	0,0320	-0,0190	0,2530	0,0069	0,1800
	20	2	-0,0001	0,0150	0,0005	0,0110	-0,0071	0,0810	0,0069	0,0600
		20	-0,0018	0,0150	0,0009	0,0110	-0,0022	0,0820	0,0016	0,0590
		100	0,0015	0,0140	-0,0003	0,0100	-0,0017	0,0810	-0,0016	0,0570
	100	2	0,0013	0,0031	-0,0013	0,0023	0,0023	0,0180	-0,0018	0,0130
		20	-0,0005	0,0032	0,0003	0,0024	-0,0009	0,0180	0,0009	0,0140
		100	0,0002	0,0031	0,0004	0,0023	-0,0012	0,0180	0,0005	0,0130

Tabela 3.2: Vício e erro quadrático médio empírico de $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$, quando $\sigma_\delta^2 = 0,1$ e desconhecida.

X_0	n	k	$\sigma_\epsilon^2 = 0,04$				$\sigma_\epsilon^2 = 0,4$			
			$\hat{\alpha}$		$\hat{\beta}$		$\hat{\alpha}$		$\hat{\beta}$	
			Vício	EQM	Vício	EQM	Vício	EQM	Vício	EQM
0,01	5	2	-0,0110	0,2520	0,0012	0,1700	-0,0130	0,4760	0,0190	0,3190
		20	0,0320	0,2650	-0,0200	0,1770	0,0064	0,4810	-0,0037	0,3240
		100	0,0140	0,2680	-0,0071	0,1700	-0,0380	0,4840	0,0150	0,3170
	20	2	0,0033	0,0800	-0,0022	0,0590	0,0037	0,1560	-0,0052	0,1130
		20	0,0009	0,0820	-0,0047	0,0610	0,0024	0,1440	0,0007	0,1070
		100	0,0033	0,0820	-0,0013	0,0590	0,0036	0,1470	0,0031	0,1090
	100	2	0,0012	0,0180	-0,0003	0,0130	0,0007	0,0320	-0,0011	0,0240
		20	-0,0021	0,0170	0,0023	0,0130	0,0001	0,0310	0,0013	0,0240
		100	0,0024	0,0170	-0,0016	0,0130	-0,0021	0,0320	0,0025	0,0240
0,8	5	2	0,0035	0,2600	-0,0030	0,1790	0,0010	0,4810	-0,0039	0,3130
		20	-0,0098	0,2610	0,0034	0,1780	-0,0063	0,4950	0,0160	0,3230
		100	-0,0046	0,2630	0,0100	0,1750	0,0083	0,4820	0,0002	0,3210
	20	2	-0,0061	0,0810	0,0031	0,0590	0,0022	0,1480	-0,0012	0,1070
		20	0,0040	0,0830	-0,0044	0,0590	0,0002	0,1490	-0,0034	0,1050
		100	-0,0007	0,0840	0,0020	0,0610	0,0036	0,1490	-0,0033	0,1100
	100	2	-0,0036	0,0170	0,0029	0,0130	0,0011	0,0310	-0,0005	0,0230
		20	0,0003	0,0170	-0,0004	0,0130	-0,0030	0,0320	0,0020	0,0240
		100	-0,0019	0,0170	0,0017	0,0130	-0,0025	0,0320	0,0018	0,0240
1,9	5	2	0,0015	0,2650	0,0043	0,1790	0,0041	0,4700	-0,0026	0,3200
		20	-0,0021	0,2570	0,0074	0,1720	-0,0160	0,4820	0,0140	0,3120
		100	0,0008	0,2620	0,0040	0,1730	-0,0120	0,4870	0,0140	0,3340
	20	2	0,0017	0,0800	-0,0008	0,0590	0,0044	0,1470	-0,0080	0,1080
		20	0,0026	0,0830	-0,0024	0,0590	-0,0033	0,1480	0,0008	0,1080
		100	-0,0049	0,0820	0,0034	0,0600	0,0003	0,1490	0,0002	0,1080
	100	2	0,0019	0,0170	-0,0026	0,0130	0,0022	0,0310	-0,0022	0,0230
		20	-0,0024	0,0180	0,0012	0,0130	-0,0010	0,0320	0,0013	0,0240
		100	0,0009	0,0170	0,0009	0,0130	-0,0014	0,0330	-0,0004	0,0250

Tabela 3.3: Vício e erro quadrático médio empírico, média das variâncias estimadas e variância teórica do estimador $\hat{X}_0$, para $\sigma_\delta^2 = 0,01$ e desconhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0,04$.

X_0	n	k	Empírico		Teórico		Média de $\hat{V}(\hat{X}_0)$		
			Vício	EQM	M-proposto		M-usual	M-proposto	
					$V_1(\hat{X}_0)$	$V_2(\hat{X}_0)$	$\hat{V}_1(\hat{X}_0)$	$\hat{V}_1(\hat{X}_0)$	$\hat{V}_2(\hat{X}_0)$
0,01	5	2	-0,0060	0,0180	0,0170	0,0170	0,0120	0,0100	0,0100
		20	-0,0087	0,0130	0,0120	0,0120	0,0072	0,0120	0,0120
		100	-0,0060	0,0130	0,0120	0,0120	0,0065	0,0120	0,0120
	20	2	-0,0038	0,0086	0,0087	0,0087	0,0120	0,0052	0,0053
		20	-0,0028	0,0043	0,0042	0,0042	0,0033	0,0040	0,0040
		100	-0,0032	0,0038	0,0038	0,0038	0,0022	0,0036	0,0036
	100	2	-0,0023	0,0058	0,0058	0,0058	0,0100	0,0027	0,0027
		20	-0,0002	0,0013	0,0013	0,0013	0,0016	0,0012	0,0012
		100	-0,0007	0,0008	0,0009	0,0009	0,0007	0,0009	0,0009
0,8	5	2	-0,0011	0,0094	0,0093	0,0094	0,0079	0,0045	0,0046
		20	-0,0034	0,0050	0,0048	0,0048	0,0029	0,0045	0,0046
		100	-0,0007	0,0047	0,0044	0,0044	0,0024	0,0045	0,0045
	20	2	0,0005	0,0063	0,0061	0,0061	0,0095	0,0028	0,0029
		20	0,0007	0,0016	0,0016	0,0016	0,0015	0,0015	0,0015
		100	-0,0001	0,0012	0,0012	0,0012	0,0008	0,0012	0,0012
	100	2	0,0005	0,0050	0,0052	0,0052	0,0099	0,0021	0,0021
		20	-0,0001	0,0007	0,0007	0,0007	0,0011	0,0007	0,0007
		100	-0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
1,9	5	2	0,0041	0,0160	0,0150	0,0160	0,0120	0,0093	0,0094
		20	0,0026	0,0110	0,0110	0,0110	0,0065	0,0110	0,0110
		100	0,0076	0,0110	0,0110	0,0110	0,0058	0,0110	0,0110
	20	2	0,0006	0,0079	0,0082	0,0082	0,0110	0,0049	0,0049
		20	0,0040	0,0039	0,0037	0,0037	0,0030	0,0035	0,0035
		100	0,0008	0,0033	0,0033	0,0033	0,0019	0,0031	0,0031
	100	2	0,0020	0,0057	0,0057	0,0057	0,0100	0,0025	0,0025
		20	0,0003	0,0012	0,0012	0,0012	0,0015	0,0011	0,0011
		100	0,0003	0,0008	0,0008	0,0008	0,0006	0,0008	0,0008

Tabela 3.4: Vício e erro quadrático médio empírico, média das variâncias estimadas e variância teórica do estimador $\hat{X}_0$, para $\sigma_\delta^2 = 0,01$ e desconhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0,4$.

X_0	n	k	Empírico		Teórico		Média de $\hat{V}(\hat{X}_0)$		
			Vício	EQM	M-proposto		M-usual	M-proposto	
					$V_1(\hat{X}_0)$	$V_2(\hat{X}_0)$		$\hat{V}_1(\hat{X}_0)$	$\hat{V}_2(\hat{X}_0)$
0,01	5	2	-0,0550	0,1550	0,1150	0,1220	0,0980	0,0900	0,0920
		20	-0,0630	0,1060	0,0700	0,0710	0,0990	0,1410	0,1420
		100	-0,0570	0,1020	0,0660	0,0660	0,1030	0,1510	0,1510
	20	2	-0,0084	0,0740	0,0700	0,0720	0,0700	0,0350	0,0350
		20	-0,0180	0,0280	0,0250	0,0250	0,0260	0,0290	0,0290
		100	-0,0130	0,0230	0,0210	0,0210	0,0220	0,0270	0,0270
	100	2	-0,0066	0,0560	0,0540	0,0550	0,0590	0,0180	0,0180
		20	-0,0027	0,0093	0,0093	0,0093	0,0096	0,0085	0,0085
		100	-0,0042	0,0051	0,0053	0,0053	0,0052	0,0055	0,0055
0,8	5	2	-0,0130	0,0880	0,0740	0,0800	0,0560	0,0360	0,0380
		20	-0,0150	0,0340	0,0290	0,0290	0,0320	0,0430	0,0440
		100	-0,0061	0,0310	0,0250	0,0250	0,0300	0,0430	0,0430
	20	2	0,0006	0,0580	0,0560	0,0580	0,0560	0,0200	0,0200
		20	-0,0014	0,0110	0,0110	0,0110	0,0110	0,0110	0,0110
		100	-0,0066	0,0076	0,0071	0,0071	0,0071	0,0086	0,0087
	100	2	-0,0004	0,0520	0,0510	0,0520	0,0550	0,0150	0,0150
		20	-0,0019	0,0063	0,0062	0,0063	0,0066	0,0053	0,0053
		100	0,0002	0,0024	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022	0,0022
1,9	5	2	0,0440	0,1400	0,1080	0,1140	0,0880	0,0780	0,0800
		20	0,0430	0,0840	0,0630	0,0630	0,0800	0,1130	0,1140
		100	0,0550	0,0880	0,0590	0,0590	0,0850	0,1290	0,1290
	20	2	0,0110	0,0720	0,0680	0,0700	0,0680	0,0320	0,0330
		20	0,0160	0,0250	0,0230	0,0230	0,0230	0,0260	0,0260
		100	0,0160	0,0210	0,0190	0,0190	0,0190	0,0240	0,0240
	100	2	0,0057	0,0560	0,0540	0,0540	0,0580	0,0170	0,0170
		20	0,0022	0,0088	0,0087	0,0088	0,0090	0,0079	0,0079
		100	0,0017	0,0049	0,0047	0,0047	0,0046	0,0049	0,0049

Tabela 3.5: Vício e erro quadrático médio empírico, média das variâncias estimadas e variância teórica do estimador $\hat{X}_0$, para $\sigma_\delta^2 = 0,1$ e desconhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0,04$.

X_0	n	k	Empírico		Teórico		Média de $\hat{V}(\hat{X}_0)$		
			Vício	EQM	M-proposto		$\hat{V}_1(\hat{X}_0)$	$\hat{V}_1(\hat{X}_0)$	$\hat{V}_2(\hat{X}_0)$
					$V_1(\hat{X}_0)$	$V_2(\hat{X}_0)$			
0,01	5	2	-0,0510	0,1000	0,0700	0,0710	0,0770	0,0680	0,0690
		20	-0,0500	0,0950	0,0660	0,0660	0,0220	0,0660	0,0660
		100	-0,0510	0,0950	0,0650	0,0650	0,0130	0,0730	0,0730
	20	2	-0,0180	0,0280	0,0250	0,0250	0,0670	0,0240	0,0240
		20	-0,0160	0,0230	0,0210	0,0210	0,0140	0,0210	0,0210
		100	-0,0170	0,0230	0,0200	0,0200	0,0055	0,0210	0,0210
	100	2	-0,0046	0,0094	0,0093	0,0093	0,0580	0,0069	0,0069
		20	-0,0026	0,0048	0,0048	0,0048	0,0082	0,0048	0,0048
		100	-0,0033	0,0043	0,0044	0,0044	0,0029	0,0044	0,0044
0,8	5	2	-0,0084	0,0370	0,0290	0,0290	0,0460	0,0250	0,0250
		20	-0,0095	0,0270	0,0240	0,0240	0,0071	0,0200	0,0200
		100	-0,0072	0,0290	0,0240	0,0240	0,0037	0,0200	0,0200
	20	2	-0,0030	0,0120	0,0110	0,0110	0,0530	0,0085	0,0086
		20	-0,0040	0,0068	0,0066	0,0066	0,0061	0,0064	0,0064
		100	-0,0031	0,0063	0,0062	0,0062	0,0017	0,0060	0,0060
	100	2	-0,0011	0,0063	0,0062	0,0063	0,0550	0,0038	0,0038
		20	-0,0015	0,0017	0,0017	0,0017	0,0057	0,0017	0,0017
		100	-0,0011	0,0014	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
1,9	5	2	0,0430	0,1090	0,0630	0,0630	0,0830	0,0750	0,0750
		20	0,0450	0,0860	0,0580	0,0580	0,0210	0,0650	0,0650
		100	0,0410	0,0860	0,0580	0,0580	0,0110	0,0600	0,0600
	20	2	0,0160	0,0260	0,0230	0,0230	0,0650	0,0210	0,0210
		20	0,0140	0,0190	0,0180	0,0180	0,0130	0,0180	0,0180
		100	0,0170	0,0200	0,0180	0,0180	0,0048	0,0180	0,0180
	100	2	0,0050	0,0088	0,0087	0,0088	0,0570	0,0063	0,0063
		20	0,0030	0,0043	0,0042	0,0042	0,0078	0,0042	0,0042
		100	0,0020	0,0039	0,0038	0,0038	0,0026	0,0038	0,0038

Tabela 3.6: Vício e erro quadrático médio empírico, média das variâncias estimadas e variância teórica do estimador $\hat{X}_0$, para $\sigma_\delta^2 = 0, 1$ e desconhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0, 4$.

X_0	n	k	Empírico		Teórico		Média de $\hat{V}(\hat{X}_0)$		
			Vício	EQM	M-proposto		M-usual	M-proposto	
					$V_1(\hat{X}_0)$	$V_2(\hat{X}_0)$	$\hat{V}_1(\hat{X}_0)$	$\hat{V}_1(\hat{X}_0)$	$\hat{V}_2(\hat{X}_0)$
0,01	5	2	-0,1610	7,8790	0,1680	0,1800	653,0490	836,7600	839,6970
		20	-0,1430	0,9220	0,1230	0,1250	16,3500	43,9950	44,2240
		100	-0,1040	0,5110	0,1190	0,1200	14,3200	48,2670	48,5160
	20	2	-0,0230	0,1010	0,0870	0,0910	0,1340	0,0640	0,0660
		20	-0,0310	0,0530	0,0420	0,0420	0,0420	0,0510	0,0510
		100	-0,0260	0,0450	0,0380	0,0380	0,0280	0,0450	0,0450
	100	2	-0,0110	0,0600	0,0580	0,0590	0,1080	0,0280	0,0290
		20	-0,0037	0,0130	0,0130	0,0130	0,0160	0,0130	0,0130
		100	-0,0056	0,0090	0,0088	0,0088	0,0075	0,0090	0,0090
0,8	5	2	-0,0260	0,2290	0,0930	0,1050	4,4400	5,5290	7,9950
		20	-0,0380	0,0990	0,0480	0,0490	0,3110	0,4490	0,5670
		100	-0,0170	0,0760	0,0440	0,0440	0,1830	0,2500	0,2560
	20	2	-0,0054	0,0670	0,0610	0,0650	0,1070	0,0340	0,0360
		20	-0,0064	0,0180	0,0160	0,0160	0,0170	0,0170	0,0180
		100	-0,0089	0,0130	0,0120	0,0120	0,0086	0,0130	0,0130
	100	2	-0,0041	0,0510	0,0520	0,0530	0,1010	0,0220	0,0230
		20	-0,0006	0,0069	0,0072	0,0073	0,0110	0,0071	0,0071
		100	-0,0012	0,0033	0,0032	0,0033	0,0032	0,0033	0,0033
1,9	5	2	0,0970	0,3220	0,1550	0,1670	0,4400	0,5060	0,5210
		20	0,1020	0,3300	0,1100	0,1110	0,9560	1,6610	1,6850
		100	0,1040	0,3080	0,1060	0,1060	0,4550	0,8030	0,8060
	20	2	0,0260	0,0950	0,0820	0,0860	0,1290	0,0600	0,0620
		20	0,0290	0,0450	0,0370	0,0370	0,0370	0,0450	0,0450
		100	0,0260	0,0390	0,0330	0,0330	0,0250	0,0400	0,0400
	100	2	0,0094	0,0590	0,0570	0,0580	0,1060	0,0270	0,0270
		20	0,0043	0,0120	0,0120	0,0120	0,0150	0,0120	0,0120
		100	0,0039	0,0080	0,0078	0,0078	0,0067	0,0079	0,0080

Tabela 3.7: Porcentagem de cobertura (%) e amplitude (A) dos intervalos de 95% de confiança para o parâmetro X_0 , quando $\sigma_\delta^2 = 0,01$ e desconhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0,04$.

X_0	n	k	M-usual		M-proposto			
			%	A	% ₁	A ₁	% ₂	A ₂
0,01	5	2	83,04	0,40	79,34	0,36	79,37	0,36
		20	84,95	0,32	91,15	0,41	91,15	0,41
		100	83,72	0,31	92,24	0,42	92,24	0,42
	20	2	96,46	0,42	83,48	0,28	83,52	0,28
		20	90,19	0,22	92,47	0,24	92,47	0,24
		100	86,16	0,18	92,78	0,23	92,78	0,23
	100	2	98,84	0,40	73,16	0,19	73,16	0,19
		20	96,71	0,16	94,14	0,14	94,14	0,14
		100	91,90	0,11	94,68	0,12	94,68	0,12
0,8	5	2	85,43	0,32	74,33	0,24	74,39	0,24
		20	85,16	0,21	91,34	0,26	91,34	0,26
		100	85,04	0,19	92,50	0,25	92,50	0,25
	20	2	97,90	0,38	73,55	0,20	73,55	0,20
		20	93,55	0,15	93,89	0,15	93,89	0,15
		100	86,53	0,11	93,12	0,13	93,12	0,13
	100	2	99,41	0,39	65,05	0,16	65,05	0,16
		20	98,54	0,13	94,05	0,10	94,05	0,10
		100	94,56	0,07	94,86	0,07	94,86	0,07
1,9	5	2	82,47	0,39	78,05	0,35	78,13	0,35
		20	84,50	0,31	90,92	0,39	90,92	0,39
		100	84,75	0,29	92,83	0,39	92,83	0,39
	20	2	96,79	0,41	83,09	0,26	83,11	0,26
		20	91,32	0,21	93,29	0,23	93,31	0,23
		100	86,43	0,17	93,32	0,22	93,32	0,22
	100	2	98,88	0,40	73,06	0,19	73,06	0,19
		20	97,12	0,15	94,31	0,13	94,31	0,13
		100	92,56	0,10	94,74	0,11	94,74	0,11

Tabela 3.8: Porcentagem de cobertura (%) e amplitude (A) dos intervalos de 95% de confiança para o parâmetro X_0 , quando $\sigma_\delta^2 = 0,01$ e desconhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0,4$.

X_0	n	k	M-usual		M-proposto			
			%	A	% ₁	A ₁	% ₂	A ₂
0,01	5	2	81,85	1,06	78,68	0,99	78,95	1,00
		20	92,17	1,07	94,61	1,26	94,76	1,27
		100	93,80	1,11	96,36	1,33	96,36	1,33
	20	2	92,72	1,02	77,52	0,70	77,84	0,71
		20	92,92	0,61	94,01	0,64	94,08	0,64
		100	93,61	0,57	95,42	0,63	95,42	0,63
	100	2	95,46	0,94	65,12	0,49	65,14	0,49
		20	95,17	0,38	93,98	0,36	94,04	0,36
		100	94,37	0,28	94,89	0,29	94,95	0,29
0,8	5	2	81,57	0,84	71,76	0,66	72,18	0,68
		20	92,43	0,64	95,47	0,75	95,71	0,75
		100	94,19	0,63	97,37	0,76	97,37	0,76
	20	2	93,61	0,91	68,63	0,52	69,18	0,52
		20	94,44	0,41	94,67	0,41	94,96	0,41
		100	95,13	0,32	96,89	0,35	96,94	0,36
	100	2	95,75	0,92	59,96	0,42	60,08	0,42
		20	95,28	0,32	92,36	0,28	92,39	0,28
		100	94,55	0,19	94,64	0,19	94,67	0,19
1,9	5	2	81,81	1,04	78,22	0,95	78,43	0,96
		20	92,86	1,01	95,52	1,18	95,59	1,19
		100	92,77	1,02	95,50	1,23	95,50	1,23
	20	2	93,54	1,00	78,57	0,67	78,77	0,68
		20	93,13	0,58	93,98	0,61	94,13	0,61
		100	93,38	0,53	95,10	0,58	95,10	0,59
	100	2	95,24	0,94	65,27	0,48	65,39	0,48
		20	94,98	0,37	93,31	0,35	93,43	0,35
		100	94,55	0,27	95,06	0,27	95,06	0,27

3.4 Simulações

Tabela 3.9: Porcentagem de cobertura (%) e amplitude (A) dos intervalos de 95% de confiança para o parâmetro X_0 , quando $\sigma_\delta^2 = 0,1$ e desconhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0,04$.

X_0	n	k	M-usual		M-proposto			
			%	A	% ₁	A ₁	% ₂	A ₂
0,01	5	2	84,89	0,94	80,73	0,85	80,79	0,86
		20	64,10	0,51	82,75	0,86	82,75	0,86
		100	52,09	0,39	82,42	0,86	82,42	0,86
	20	2	99,40	0,99	91,04	0,58	91,10	0,58
		20	87,10	0,45	92,60	0,55	92,62	0,55
		100	65,70	0,28	92,16	0,55	92,18	0,55
	100	2	100,00	0,94	87,60	0,32	87,66	0,32
		20	98,82	0,36	94,88	0,27	94,88	0,27
		100	89,12	0,21	94,84	0,26	94,84	0,26
0,8	5	2	90,27	0,73	80,63	0,52	80,75	0,52
		20	64,39	0,31	82,68	0,51	82,74	0,51
		100	50,57	0,23	84,08	0,50	84,08	0,50
	20	2	99,92	0,88	87,30	0,35	87,50	0,35
		20	91,80	0,30	92,78	0,31	92,82	0,31
		100	67,46	0,16	92,38	0,30	92,38	0,30
	100	2	100,00	0,91	77,88	0,22	77,98	0,22
		20	99,94	0,29	94,98	0,16	95,04	0,16
		100	94,60	0,14	94,92	0,14	94,92	0,14
1,9	5	2	85,63	0,91	81,42	0,81	81,42	0,81
		20	61,71	0,49	81,89	0,82	81,89	0,82
		100	50,71	0,37	81,24	0,81	81,24	0,81
	20	2	99,54	0,97	91,12	0,54	91,18	0,55
		20	88,10	0,43	92,74	0,52	92,76	0,52
		100	66,44	0,26	92,86	0,51	92,86	0,51
	100	2	100,00	0,93	86,38	0,30	86,38	0,30
		20	99,12	0,35	94,76	0,25	94,76	0,25
		100	89,40	0,20	95,00	0,24	95,00	0,24

3.4 Simulações

Tabela 3.10: Porcentagem de cobertura (%) e amplitude (A) dos intervalos de 95% de confiança para o parâmetro X_0 , quando $\sigma_\delta^2 = 0,1$ e desconhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0,4$.

X_0	n	k	M-usual		M-proposto			
			%	A	% ₁	A ₁	% ₂	A ₂
0,01	5	2	84,01	2,02	80,65	2,03	80,87	2,05
		20	86,99	1,42	91,15	1,83	91,26	1,83
		100	87,17	1,57	91,99	2,14	92,03	2,14
	20	2	97,25	1,38	84,32	0,93	84,67	0,94
		20	91,64	0,76	93,61	0,83	93,69	0,83
		100	87,55	0,62	93,13	0,79	93,17	0,79
	100	2	99,07	1,27	74,24	0,60	74,39	0,61
		20	96,92	0,50	94,48	0,44	94,50	0,44
		100	92,08	0,34	94,18	0,37	94,18	0,37
0,8	5	2	87,07	1,25	79,12	1,01	79,61	1,05
		20	89,71	1,06	94,27	1,33	94,50	1,40
		100	88,60	0,73	94,73	0,98	94,77	0,99
	20	2	97,86	1,23	77,51	0,65	78,09	0,67
		20	93,85	0,49	94,40	0,50	94,73	0,51
		100	88,80	0,35	94,56	0,44	94,73	0,44
	100	2	99,29	1,24	64,46	0,51	64,61	0,51
		20	98,36	0,41	94,33	0,33	94,51	0,33
		100	94,52	0,22	94,74	0,22	94,76	0,22
1,9	5	2	85,18	1,57	81,65	1,48	81,94	1,50
		20	86,52	1,45	91,12	1,91	91,15	1,92
		100	87,43	4,87	92,94	7,55	92,98	7,56
	20	2	97,12	1,36	83,94	0,89	84,22	0,90
		20	91,77	0,72	93,33	0,78	93,48	0,79
		100	87,67	0,58	93,50	0,74	93,54	0,74
	100	2	99,09	1,27	73,10	0,59	73,25	0,59
		20	97,43	0,49	94,74	0,42	94,82	0,42
		100	92,18	0,32	94,48	0,35	94,56	0,35

3.4 Simulações

Tabela 3.11: Vício e erro quadrático médio empírico de $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$, quando $\sigma_\delta^2 = 0,01$ e conhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0,04$.

X_0	n	k	$\hat{\alpha}$				$\hat{\beta}$			
			M-usual		M-proposto		M-usual		M-proposto	
			Vício	EQM	Vício	EQM	Vício	EQM	Vício	EQM
0,01	5	2	0,0300	0,0480	-0,0330	0,0310	0,0280	0,0470	-0,0320	0,0300
		20	0,0330	0,0490	-0,0300	0,0320	0,0380	0,0490	-0,0350	0,0320
		100	0,0310	0,0480	-0,0310	0,0300	0,0360	0,0480	-0,0360	0,0300
	20	2	0,0086	0,0150	-0,0077	0,0110	0,0055	0,0150	-0,0046	0,0110
		20	0,0053	0,0150	-0,0052	0,0110	0,0072	0,0150	-0,0070	0,0110
		100	0,0052	0,0140	-0,0049	0,0110	0,0093	0,0140	-0,0090	0,0110
	100	2	0,0006	0,0030	-0,0003	0,0023	-0,0006	0,0031	0,0009	0,0023
		20	-0,0001	0,0031	-0,0002	0,0023	-0,0003	0,0030	0,0000	0,0023
		100	0,0005	0,0031	-0,0003	0,0023	0,0011	0,0030	-0,0009	0,0023
0,8	5	2	0,0390	0,0490	-0,0390	0,0330	0,0380	0,0480	-0,0380	0,0320
		20	0,0240	0,0490	-0,0290	0,0310	0,0290	0,0490	-0,0340	0,0320
		100	0,0380	0,0480	-0,0370	0,0320	0,0430	0,0490	-0,0420	0,0320
	20	2	0,0091	0,0150	-0,0082	0,0110	0,0059	0,0150	-0,0050	0,0110
		20	0,0039	0,0150	-0,0038	0,0110	0,0058	0,0140	-0,0057	0,0110
		100	0,0042	0,0140	-0,0043	0,0110	0,0083	0,0140	-0,0084	0,0100
	100	2	0,0002	0,0032	-0,0005	0,0024	-0,0010	0,0032	0,0007	0,0024
		20	0,0004	0,0031	-0,0004	0,0024	0,0003	0,0031	-0,0003	0,0023
		100	0,0004	0,0032	0,0000	0,0024	0,0012	0,0031	-0,0007	0,0023
1,9	5	2	0,0310	0,0490	-0,0350	0,0340	0,0310	0,0480	-0,0340	0,0330
		20	0,0300	0,0470	-0,0310	0,0330	0,0350	0,0470	-0,0360	0,0330
		100	0,0390	0,0480	-0,0320	0,0320	0,0450	0,0490	-0,0380	0,0330
	20	2	0,0100	0,0150	-0,0093	0,0110	0,0070	0,0150	-0,0059	0,0110
		20	0,0032	0,0150	-0,0039	0,0110	0,0047	0,0150	-0,0054	0,0110
		100	0,0027	0,0140	-0,0035	0,0100	0,0068	0,0140	-0,0076	0,0099
	100	2	0,0012	0,0031	-0,0012	0,0023	0,0000	0,0031	0,0000	0,0023
		20	-0,0005	0,0032	0,0001	0,0024	-0,0006	0,0032	0,0003	0,0023
		100	0,0002	0,0031	0,0004	0,0023	0,0007	0,0031	-0,0001	0,0023

Tabela 3.12: Vício e erro quadrático médio empírico de $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$, quando $\sigma_\delta^2 = 0,01$ e conhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0,4$.

X_0	n	k	$\hat{\alpha}$				$\hat{\beta}$			
			M-usual		M-proposto		M-usual		M-proposto	
			Vício	EQM	Vício	EQM	Vício	EQM	Vício	EQM
0,01	5	2	0,0290	0,2700	-0,0220	0,1760	0,0260	0,2700	-0,0190	0,1770
		20	0,0230	0,2620	-0,0230	0,1750	0,0350	0,2610	-0,0350	0,1740
		100	0,0210	0,2540	-0,0150	0,1640	0,0350	0,2530	-0,0300	0,1630
	20	2	0,0017	0,0820	-0,0002	0,0590	-0,0008	0,0820	0,0023	0,0590
		20	0,0016	0,0820	0,0004	0,0590	0,0032	0,0810	-0,0012	0,0590
		100	0,0054	0,0840	-0,0041	0,0600	0,0097	0,0830	-0,0085	0,0590
	100	2	-0,0016	0,0170	0,0015	0,0130	-0,0022	0,0170	0,0022	0,0130
		20	0,0008	0,0170	0,0002	0,0130	0,0005	0,0170	0,0005	0,0130
		100	0,0011	0,0170	-0,0009	0,0130	0,0016	0,0170	-0,0013	0,0130
0,8	5	2	0,0320	0,2590	-0,0260	0,1750	0,0300	0,2590	-0,0240	0,1750
		20	0,0190	0,2630	-0,0240	0,1660	0,0320	0,2610	-0,0360	0,1650
		100	0,0170	0,2690	-0,0240	0,1790	0,0320	0,2670	-0,0390	0,1780
	20	2	-0,0050	0,0820	0,0029	0,0600	-0,0075	0,0820	0,0054	0,0610
		20	-0,0063	0,0780	0,0048	0,0580	-0,0047	0,0780	0,0031	0,0580
		100	-0,0097	0,0820	0,0053	0,0600	-0,0051	0,0810	0,0008	0,0600
	100	2	-0,0011	0,0170	0,0013	0,0130	-0,0017	0,0170	0,0019	0,0130
		20	-0,0018	0,0170	0,0013	0,0130	-0,0021	0,0170	0,0015	0,0130
		100	-0,0008	0,0170	0,0006	0,0130	-0,0004	0,0170	0,0002	0,0130
1,9	5	2	0,0400	0,2680	-0,0350	0,1790	0,0370	0,2690	-0,0320	0,1800
		20	0,0290	0,2600	-0,0260	0,1680	0,0410	0,2590	-0,0390	0,1670
		100	0,0180	0,2630	-0,0180	0,1740	0,0330	0,2620	-0,0330	0,1730
	20	2	-0,0003	0,0820	0,0012	0,0610	-0,0030	0,0830	0,0039	0,0610
		20	-0,0050	0,0790	0,0020	0,0590	-0,0030	0,0790	0,0000	0,0590
		100	0,0022	0,0850	0,0007	0,0610	0,0066	0,0840	-0,0037	0,0610
	100	2	0,0018	0,0170	-0,0011	0,0130	0,0011	0,0170	-0,0005	0,0130
		20	0,0004	0,0170	-0,0003	0,0130	0,0000	0,0170	0,0001	0,0130
		100	-0,0012	0,0180	0,0002	0,0130	-0,0008	0,0180	-0,0002	0,0130

Tabela 3.13: Vício e erro quadrático médio empírico de $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$, quando $\sigma_\delta^2 = 0,1$ e conhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0,04$.

X_0	n	k	$\hat{\alpha}$				$\hat{\beta}$			
			M-usual		M-proposto		M-usual		M-proposto	
			Vício	EQM	Vício	EQM	Vício	EQM	Vício	EQM
0,01	5	2	0,4540	0,4720	-0,4340	0,3880	0,4120	0,4150	-0,3910	0,3300
		20	0,1490	0,2980	-0,1410	0,2130	0,1647	0,6977	-1,6400	0,6845
		100	0,2200	0,2710	-0,2170	0,1820	0,3560	0,6330	-0,3530	0,5230
	20	2	0,1470	0,0960	-0,1530	0,0820	0,1250	0,0790	-0,1310	0,0650
		20	0,0580	0,0710	-0,0650	0,0440	0,0610	0,0700	-0,0680	0,0440
		100	0,0610	0,0590	-0,0620	0,0420	0,1060	0,1990	-0,1070	0,1860
	100	2	0,0340	0,0180	-0,0350	0,0140	0,0280	0,0150	-0,0290	0,0110
		20	0,0180	0,0140	-0,0190	0,0100	0,0180	0,0140	-0,0200	0,0092
		100	0,0097	0,0130	-0,0069	0,0085	0,0140	0,0130	-0,0110	0,0083
0,8	5	2	0,3770	0,4090	-0,3530	0,3130	0,3400	0,3610	-0,3160	0,2670
		20	0,1250	0,2980	-0,1110	0,2110	1,7490	7,4140	-1,7350	7,4020
		100	0,2220	0,3100	-0,2250	0,2040	0,3870	0,6930	-0,3900	0,6330
	20	2	0,1580	0,1050	-0,1530	0,0800	0,1320	0,0880	-0,1270	0,0630
		20	0,0800	0,0690	-0,0740	0,0480	0,0830	0,0700	-0,0760	0,0480
		100	0,0650	0,0610	-0,0660	0,0460	0,0950	0,1620	-0,0960	0,1450
	100	2	0,0320	0,0180	-0,0330	0,0130	0,0260	0,0160	-0,0260	0,0100
		20	0,0170	0,0130	-0,0170	0,0093	0,0180	0,0130	-0,0180	0,0087
		100	0,0140	0,0120	-0,0140	0,0085	0,0180	0,0120	-0,0190	0,0083
1,9	5	2	0,4060	0,4180	-0,4130	0,3510	0,3770	0,3700	-0,3830	0,3030
		20	0,1340	0,2930	-0,1400	0,2120	1,5940	6,7280	-1,6000	6,6810
		100	0,2100	0,2650	-0,2190	0,1840	0,3680	0,6810	-0,3760	0,5760
	20	2	0,1450	0,1050	-0,1510	0,0840	0,1180	0,0870	-0,1240	0,0650
		20	0,1340	0,2930	-0,1400	0,2120	1,5940	6,7280	-1,6000	6,6810
		100	0,2100	0,2650	-0,2190	0,1840	0,3680	0,6810	-0,3760	0,5760
	100	2	0,0370	0,0190	-0,0380	0,0140	0,0290	0,0160	-0,0300	0,0110
		20	0,0160	0,0140	-0,0180	0,0097	0,0170	0,0130	-0,0200	0,0089
		100	0,0130	0,0150	-0,0120	0,0098	0,0170	0,0140	-0,0160	0,0095

Tabela 3.14: Vício e erro quadrático médio empírico de $\hat{\alpha}$ e $\hat{\beta}$, quando $\sigma_\delta^2 = 0, 1$ e conhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0, 4$.

X_0	n	k	$\hat{\alpha}$				$\hat{\beta}$			
			M-usual		M-proposto		M-usual		M-proposto	
			Vício	EQM	Vício	EQM	Vício	EQM	Vício	EQM
0,01	5	2	0,3440	0,5610	-0,3490	0,4020	0,3260	0,5390	-0,3310	0,3800
		20	0,2760	0,5160	-0,2660	0,3430	0,3720	0,8410	-0,3610	0,6560
		100	0,2520	0,5020	-0,2590	0,3460	0,3130	0,5890	-0,3200	0,4420
	20	2	0,0830	0,1450	-0,0880	0,1050	0,0560	0,1400	-0,0610	0,0990
		20	0,0490	0,1390	-0,0510	0,0980	0,0630	0,1290	-0,0650	0,0870
		100	0,0360	0,1350	-0,0380	0,0960	0,0850	0,2220	-0,0870	0,1830
	100	2	0,0068	0,0310	-0,0057	0,0230	-0,0050	0,0320	0,0062	0,0240
		20	-0,0003	0,0310	0,0002	0,0230	-0,0014	0,0290	0,0013	0,0210
		100	0,0000	0,0320	0,0010	0,0240	0,0068	0,0270	-0,0057	0,0190
0,8	5	2	0,3460	0,5700	-0,3550	0,4080	0,3200	0,5400	-0,3290	0,3790
		20	0,2460	0,4930	-0,2500	0,3560	0,3700	1,0080	-0,3730	0,8660
		100	0,2570	0,5140	-0,2390	0,3280	0,3350	0,6750	-0,3170	0,4880
	20	2	0,0690	0,1450	-0,0690	0,1060	0,0430	0,1400	-0,0420	0,1010
		20	0,0590	0,1360	-0,0530	0,0990	0,0710	0,1260	-0,0650	0,0890
		100	0,0370	0,1370	-0,0380	0,0970	0,0870	0,2340	-0,0890	0,1920
	100	2	0,0003	0,0300	-0,0008	0,0220	-0,0120	0,0310	0,0120	0,0240
		20	0,0003	0,0310	0,0013	0,0230	0,0000	0,0280	0,0016	0,0200
		100	-0,0006	0,0320	0,0001	0,0240	0,0048	0,0270	-0,0053	0,0190
1,9	5	2	0,3190	0,5130	-0,3320	0,3710	0,2980	0,4950	-0,3120	0,3530
		20	0,2710	0,5160	-0,2580	0,3450	0,3900	0,9970	-0,3780	0,8160
		100	0,0130	0,0150	-0,0120	0,0098	0,0170	0,0140	-0,0160	0,0095
	20	2	0,0840	0,1470	-0,0820	0,1050	0,0560	0,1400	-0,0530	0,0980
		20	0,2710	0,5160	-0,2580	0,3450	0,3900	0,9970	-0,3780	0,8160
		100	0,0350	0,1380	-0,0350	0,0950	0,0850	0,2200	-0,0850	0,1750
	100	2	-0,0001	0,0320	-0,0004	0,0240	-0,0120	0,0330	0,0120	0,0250
		20	-0,0053	0,0320	0,0057	0,0240	-0,0047	0,0290	0,0051	0,0210
		100	-0,0021	0,0310	0,0000	0,0230	0,0044	0,0270	-0,0066	0,0190

Tabela 3.15: Vício e erro quadrático médio empírico, média das variâncias estimadas e variância teórica do estimador $\hat{X}_0$, para $\sigma_f^2 = 0,01$ e conhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0,04$.

X_0	n	k	Empírico				Teórico	Média de $\hat{V}(X_0)$	
			M-usual		M-proposto		M-proposto	M-usual	M-proposto
			Vício	EQM	Vício	EQM	$V(\hat{X}_0)$		
0,01	5	2	-0,0290	0,0210	-0,0280	0,0210	0,0170	0,0180	0,0160
		20	-0,0290	0,0140	-0,0320	0,0140	0,0120	0,0081	0,0130
		100	-0,0240	0,0140	-0,0270	0,0140	0,0120	0,0070	0,0130
	20	2	-0,0081	0,0091	-0,0064	0,0090	0,0086	0,0130	0,0076
		20	-0,0060	0,0043	-0,0072	0,0043	0,0041	0,0034	0,0041
		100	-0,0038	0,0038	-0,0060	0,0038	0,0037	0,0022	0,0038
	100	2	-0,0011	0,0056	-0,0005	0,0056	0,0058	0,0100	0,0053
		20	-0,0002	0,0013	-0,0001	0,0013	0,0013	0,0016	0,0012
		100	-0,0009	0,0009	-0,0012	0,0009	0,0009	0,0007	0,0009
0,8	5	2	-0,0074	0,0110	-0,0072	0,0100	0,0093	0,0120	0,0085
		20	-0,0046	0,0051	-0,0051	0,0052	0,0048	0,0032	0,0049
		100	-0,0076	0,0048	-0,0082	0,0048	0,0044	0,0025	0,0046
	20	2	-0,0034	0,0063	-0,0031	0,0063	0,0061	0,0100	0,0052
		20	0,0001	0,0016	0,0000	0,0016	0,0016	0,0015	0,0016
		100	-0,0009	0,0012	-0,0013	0,0012	0,0012	0,0008	0,0012
	100	2	0,0000	0,0053	0,0002	0,0053	0,0052	0,0099	0,0048
		20	0,0000	0,0007	0,0000	0,0007	0,0007	0,0011	0,0007
		100	-0,0001	0,0003	-0,0002	0,0003	0,0003	0,0003	0,0003
1,9	5	2	0,0200	0,0180	0,0200	0,0180	0,0150	0,0170	0,0140
		20	0,0240	0,0120	0,0260	0,0130	0,0110	0,0071	0,0120
		100	0,0200	0,0130	0,0230	0,0130	0,0100	0,0062	0,0110
	20	2	0,0037	0,0082	0,0021	0,0081	0,0082	0,0120	0,0071
		20	0,0059	0,0037	0,0066	0,0037	0,0037	0,0030	0,0036
		100	0,0033	0,0032	0,0051	0,0032	0,0032	0,0020	0,0033
	100	2	0,0020	0,0058	0,0015	0,0057	0,0057	0,0100	0,0053
		20	0,0003	0,0012	0,0002	0,0012	0,0012	0,0015	0,0011
		100	0,0003	0,0008	0,0006	0,0008	0,0008	0,0006	0,0008

Tabela 3.16: Vício e erro quadrático médio empírico, média das variâncias estimadas e variância teórica do estimador $\hat{X}_0$, para $\sigma_\delta^2 = 0,01$ e conhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0,4$.

X_0	n	k	Empírico				Teórico	Média de $\hat{V}(X_0)$	
			M-usual		M-proposto		M-proposto	M-usual	M-proposto
			Vício	EQM	Vício	EQM	$V(\hat{X}_0)$		
0,01	5	2	-0,0700	0,1740	-0,0680	0,1740	0,1150	0,1220	0,1190
		20	-0,0640	0,1150	-0,0700	0,1170	0,0700	0,1640	0,1740
		100	-0,0560	0,0970	-0,0640	0,0990	0,0660	0,1050	0,1130
	20	2	-0,0150	0,0760	-0,0140	0,0760	0,0700	0,0700	0,0650
		20	-0,0190	0,0280	-0,0200	0,0280	0,0250	0,0260	0,0270
		100	-0,0150	0,0240	-0,0170	0,0240	0,0210	0,0220	0,0240
	100	2	-0,0056	0,0540	-0,0053	0,0540	0,0540	0,0580	0,0530
		20	-0,0045	0,0098	-0,0043	0,0098	0,0093	0,0096	0,0092
		100	-0,0027	0,0057	-0,0029	0,0057	0,0053	0,0052	0,0053
0,8	5	2	-0,0120	0,0920	-0,0120	0,0920	0,0740	0,0650	0,0610
		20	-0,0091	0,0360	-0,0100	0,0370	0,0290	0,0320	0,0340
		100	-0,0090	0,0290	-0,0110	0,0290	0,0250	0,0290	0,0320
	20	2	-0,0019	0,0600	-0,0017	0,0600	0,0560	0,0570	0,0510
		20	0,0006	0,0120	0,0005	0,0120	0,0110	0,0110	0,0110
		100	-0,0027	0,0073	-0,0031	0,0074	0,0071	0,0070	0,0075
	100	2	0,0090	0,0530	0,0090	0,0530	0,0510	0,0550	0,0500
		20	-0,0006	0,0062	-0,0006	0,0062	0,0062	0,0065	0,0061
		100	-0,0008	0,0023	-0,0008	0,0023	0,0022	0,0022	0,0022
1,9	5	2	0,0750	0,1740	0,0730	0,1730	0,1080	0,1150	0,1110
		20	0,0530	0,0870	0,0590	0,0890	0,0630	0,0840	0,0910
		100	0,0530	0,0850	0,0600	0,0870	0,0590	0,0870	0,0950
	20	2	0,0130	0,0730	0,0110	0,0730	0,0680	0,0680	0,0630
		20	0,0130	0,0240	0,0130	0,0240	0,0230	0,0230	0,0230
		100	0,0130	0,0200	0,0140	0,0200	0,0190	0,0190	0,0210
	100	2	0,0072	0,0550	0,0069	0,0550	0,0540	0,0580	0,0530
		20	0,0026	0,0086	0,0024	0,0086	0,0087	0,0090	0,0086
		100	0,0022	0,0048	0,0024	0,0048	0,0047	0,0046	0,0048

Tabela 3.17: Vício e erro quadrático médio empírico, média das variâncias estimadas e variância teórica do estimador $\hat{X}_0$, para $\sigma_\delta^2 = 0, 1$ e conhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0, 04$.

X_0	n	k	Empírico				Teórico	Média de $\hat{V}(X_0)$	
			M-usual		M-proposto		M-proposto	M-usual	M-proposto
			Vício	EQM	Vício	EQM	$V(\hat{X}_0)$		
0,01	5	2	-0,4330	0,5590	-0,3830	0,4580	0,0590	0,3650	0,2310
		20	-0,1140	0,1310	0,4140	1,0880	0,0540	0,0250	0,0760
		100	-0,1890	0,1540	-0,0290	0,7730	0,0540	0,0200	0,1250
	20	2	-0,0930	0,0430	-0,0770	0,0360	0,0210	0,0950	0,0380
		20	-0,0490	0,0210	-0,0510	0,0210	0,0160	0,0150	0,0180
		100	-0,0430	0,0190	-0,0250	0,0640	0,0150	0,0058	0,0170
	100	2	-0,0200	0,0110	-0,0160	0,0097	0,0084	0,0630	0,0110
		20	-0,0077	0,0041	-0,0085	0,0039	0,0037	0,0084	0,0038
		100	-0,0066	0,0037	-0,0087	0,0037	0,0033	0,0029	0,0033
0,8	5	2	-0,0500	0,0620	-0,0430	0,0550	0,0280	0,1150	0,0620
		20	-0,0450	0,0380	0,0820	0,0810	0,0240	0,0086	0,0320
		100	-0,0530	0,0510	-0,0069	0,0980	0,0230	0,0055	0,0360
	20	2	-0,0280	0,0150	-0,0240	0,0140	0,0110	0,0740	0,0210
		20	-0,0079	0,0068	-0,0085	0,0069	0,0064	0,0065	0,0067
		100	-0,0055	0,0065	-0,0030	0,0079	0,0060	0,0018	0,0062
	100	2	-0,0030	0,0067	-0,0021	0,0065	0,0062	0,0600	0,0091
		20	-0,0018	0,0018	-0,0018	0,0017	0,0017	0,0058	0,0017
		100	-0,0021	0,0013	-0,0025	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013
1,9	5	2	0,3480	0,3770	0,3070	0,3000	0,0530	0,2850	0,1760
		20	0,1400	0,1630	-0,3310	0,9370	0,0490	0,0300	0,0780
		100	0,0410	0,0180	0,0270	0,0510	0,0140	0,0051	0,0150
	20	2	0,0970	0,0430	0,0790	0,0350	0,0190	0,0930	0,0350
		20	0,1400	0,1630	-0,3310	0,9370	0,0490	0,0300	0,0780
		100	0,1670	0,1300	-0,0005	0,7090	0,0480	0,0160	0,1120
	100	2	0,0200	0,0093	0,0160	0,0087	0,0080	0,0620	0,0110
		20	0,0120	0,0039	0,0130	0,0037	0,0033	0,0080	0,0035
		100	0,0072	0,0031	0,0089	0,0031	0,0029	0,0027	0,0030

Tabela 3.18: Vício e erro quadrático médio empírico, média das variâncias estimadas e variância teórica do estimador $\hat{X}_0$, para $\sigma_\delta^2 = 0, 1$ e conhecida e $\sigma_\epsilon^2 = 0, 4$.

X_0	n	k	Empírico				Teórico	Média de $V(\hat{X}_0)$	
			M-usual		M-proposto		M-proposto	M-usual	M-proposto
			Vício	EQM	Vício	EQM	$V(\hat{X}_0)$		
0,01	5	2	-0,3850	0,9430	-0,3570	0,8450	0,1600	4,7870	3,6080
		20	-0,3150	1,2140	-0,3360	1,3540	0,1110	26,1720	30,2710
		100	-0,3160	1,7180	-0,3490	1,7960	0,1060	79,4050	88,5540
	20	2	-0,0790	0,1100	-0,0610	0,1030	0,0850	0,1610	0,1020
		20	-0,0530	0,0510	-0,0590	0,0490	0,0370	0,0430	0,0460
		100	-0,0500	0,0480	-0,0600	0,0540	0,0320	0,0300	0,0410
	100	2	-0,0130	0,0590	-0,0066	0,0580	0,0580	0,1070	0,0550
		20	-0,0071	0,0130	-0,0059	0,0120	0,0120	0,0170	0,0120
		100	-0,0074	0,0093	-0,0095	0,0083	0,0077	0,0076	0,0079
0,8	5	2	-0,0640	0,3540	-0,0580	0,3370	0,0930	16,4330	15,1470
		20	-0,0580	0,1270	-0,0610	0,1330	0,0480	0,2000	0,2160
		100	-0,0680	0,1050	-0,0760	0,1180	0,0440	0,1260	0,1930
	20	2	-0,0240	0,0730	-0,0200	0,0710	0,0610	0,1210	0,0680
		20	-0,0120	0,0190	-0,0130	0,0190	0,0160	0,0180	0,0180
		100	-0,0098	0,0140	-0,0120	0,0140	0,0120	0,0089	0,0130
	100	2	-0,0040	0,0540	-0,0028	0,0540	0,0520	0,1020	0,0500
		20	-0,0019	0,0074	-0,0016	0,0074	0,0072	0,0110	0,0071
		100	-0,0015	0,0033	-0,0017	0,0033	0,0032	0,0032	0,0032
1,9	5	2	0,3580	0,9920	0,3360	0,9210	0,1480	3,5950	3,1260
		20	0,2680	0,4810	0,2840	0,5570	0,1000	0,5930	0,7550
		100	0,0072	0,0031	0,0089	0,0031	0,0029	0,0027	0,0030
	20	2	0,0690	0,1100	0,0530	0,1030	0,0800	0,1520	0,0950
		20	0,2680	0,4810	0,2840	0,5570	0,1000	0,5930	0,7550
		100	0,0410	0,0400	0,0500	0,0440	0,0280	0,0260	0,0360
	100	2	0,0049	0,0590	-0,0005	0,0580	0,0570	0,1060	0,0540
		20	0,0036	0,0120	0,0033	0,0120	0,0110	0,0150	0,0110
		100	0,0052	0,0079	0,0068	0,0071	0,0069	0,0067	0,0070

Tabela 3.19: Porcentagem de cobertura (%) e amplitude (A) dos intervalos de 95% de confiança para o parâmetro X_0 , para $\sigma_\delta^2 = 0,01$.

X_0	n	k	$\sigma_\epsilon^2 = 0,04$				$\sigma_\epsilon^2 = 0,4$			
			M-usual		M-proposto		M-usual		M-proposto	
			%	A	%	A	%	A	%	A
0,01	5	2	92,10	0,51	91,20	0,48	84,64	1,16	83,40	1,13
		20	87,32	0,34	95,18	0,44	92,74	1,09	93,88	1,14
		100	84,50	0,32	95,19	0,44	93,60	1,10	94,92	1,16
	20	2	97,46	0,43	90,12	0,33	92,90	1,02	91,52	0,98
		20	91,00	0,23	94,03	0,25	93,42	0,61	93,98	0,62
		100	86,73	0,19	95,21	0,24	94,25	0,56	95,35	0,59
	100	2	97,01	0,43	90,00	0,33	92,52	1,01	91,04	0,97
		20	92,34	0,23	95,26	0,25	93,68	0,61	94,50	0,62
		100	85,93	0,19	94,55	0,24	93,81	0,56	94,63	0,59
0,8	5	2	94,33	0,41	89,28	0,35	84,41	0,90	82,11	0,86
		20	86,84	0,22	95,03	0,27	92,96	0,66	94,68	0,69
		100	85,65	0,19	95,56	0,27	95,35	0,64	96,35	0,67
	20	2	98,35	0,39	88,44	0,27	92,70	0,91	91,18	0,86
		20	93,84	0,15	94,41	0,15	94,28	0,40	94,38	0,41
		100	85,98	0,11	94,32	0,14	94,27	0,32	95,21	0,34
	100	2	98,08	0,39	88,22	0,27	92,80	0,91	91,22	0,86
		20	92,75	0,15	93,96	0,15	93,66	0,40	93,76	0,41
		100	87,17	0,11	94,60	0,14	94,58	0,32	95,60	0,34
1,9	5	2	92,30	0,50	90,61	0,46	84,38	1,09	82,63	1,06
		20	86,96	0,33	95,13	0,42	93,30	1,02	94,74	1,07
		100	85,84	0,30	94,73	0,42	94,05	1,04	95,36	1,10
	20	2	97,61	0,43	89,92	0,32	93,28	1,00	91,90	0,96
		20	91,60	0,21	94,27	0,23	93,20	0,58	93,50	0,59
		100	86,16	0,17	94,99	0,23	94,17	0,53	95,25	0,55
	100	2	97,04	0,43	89,70	0,32	93,44	0,99	92,06	0,95
		20	91,21	0,21	93,85	0,23	93,78	0,58	94,04	0,58
		100	87,04	0,17	95,11	0,23	94,07	0,53	95,01	0,55

Tabela 3.20: Porcentagem de cobertura (%) e amplitude (A) dos intervalos de 95% de confiança para o parâmetro X_0 , para $\sigma_\delta^2 = 0, 1$.

X_0	n	k	$\sigma_\epsilon^2 = 0,04$				$\sigma_\epsilon^2 = 0,4$			
			M-usual		M-proposto		M-usual		M-proposto	
			%	A	%	A	%	A	%	A
0,01	5	2	95,06	1,89	92,40	1,49	96,47	2,95	95,54	2,69
		20	63,38	0,59	64,47	1,09	94,45	1,91	96,44	2,28
		100	52,69	0,48	89,24	1,18	93,77	3,66	97,34	3,68
	20	2	99,87	1,17	96,27	0,71	97,90	1,49	90,92	1,13
		20	92,76	0,48	94,48	0,52	94,24	0,78	95,84	0,81
		100	70,38	0,30	90,35	0,51	91,43	0,63	96,91	0,77
	100	2	100,00	0,98	93,41	0,40	99,37	1,28	92,63	0,90
		20	99,77	0,36	95,09	0,24	96,96	0,50	94,26	0,43
		100	92,70	0,21	94,42	0,23	92,83	0,34	95,11	0,35
0,8	5	2	98,77	1,31	97,54	0,98	95,50	1,78	92,22	1,56
		20	61,85	0,34	81,25	0,69	91,31	0,94	97,20	1,13
		100	49,29	0,27	87,82	0,69	91,83	0,89	98,03	1,12
	20	2	100,00	1,03	94,09	0,53	98,96	1,33	90,35	0,96
		20	94,44	0,32	95,11	0,32	94,86	0,51	95,41	0,52
		100	70,38	0,17	92,41	0,31	88,72	0,36	95,38	0,45
	100	2	100,00	0,95	92,25	0,34	99,11	1,25	91,92	0,86
		20	99,89	0,30	94,89	0,16	98,14	0,41	94,17	0,33
		100	95,00	0,14	94,88	0,14	94,63	0,22	94,77	0,22
1,9	5	2	96,26	1,78	92,14	1,45	96,02	2,54	93,51	2,27
		20	63,58	0,56	67,24	1,03	93,41	1,60	96,51	1,90
		100	49,30	0,46	83,75	1,21	93,71	1,54	97,19	1,91
	20	2	100,00	1,17	96,27	0,70	98,36	1,48	92,10	1,13
		20	94,26	0,46	94,95	0,49	93,99	0,74	95,62	0,77
		100	72,44	0,28	94,18	0,48	90,11	0,60	96,40	0,72
	100	2	100,00	0,97	94,27	0,39	99,07	1,27	92,15	0,89
		20	99,59	0,35	95,18	0,23	97,48	0,48	94,33	0,41
		100	93,38	0,20	94,98	0,21	92,91	0,32	94,91	0,33

Comparação dos métodos de cálculo de incerteza expandida

Muitos termos utilizados na metrologia, não estão difundidos entre os estatísticos, por exemplo, *mensurando*, valor do *mensurando*, erro e incerteza. Segundo o Vocabulário Internacional de Metrologia Iso (VIM, 1993) define-se *mensurando* ao atributo sujeito à medição de um fenômeno, corpo ou substância. Em termos estatísticos *mensurando* (ou *grandeza*) é equivalente à definição de variável aleatória e o *valor do mensurando* refere-se ao parâmetro populacional que é uma quantidade desconhecida. Termos como erro e incerteza devem ser distingüidos, pois têm conceitos diferentes. O *erro de medição* é a diferença entre um resultado individual da medição e o valor do *mensurando*. Desde que o valor do *mensurando* é uma quantidade desconhecida, então, o erro de medição também, será desconhecido. Segundo VIM (1993) e INMETRO (1995), a *incerteza de medição* é um parâmetro associado ao resultado, que caracteriza a dispersão dos valores obtidos em torno da média. O parâmetro pode ser um desvio padrão ou um múltiplo como, por exemplo, o comprimento de um intervalo de confiança.

Nesta seção apresentamos algumas terminologias e métodos, existentes na literatura estatística, referentes à avaliação e expressão da incerteza de medição. Também, mediante um

estudo de simulação observamos o comportamento das incertezas fornecidas pelos métodos. Particularmente, esses métodos servem para estimar as incertezas das concentrações das soluções-padrão.

4.1 Lei de propagação de incertezas

Suponha que um processo possa ser descrito como uma função f de um conjunto de variáveis aleatórias, denominadas variáveis de entrada. A relação entre as variáveis de entrada e o mensurando Z é representada por:

$$Z = f(W_1, W_2, \dots, W_m). \quad (4.1)$$

O valor do mensurando η é a avaliação da função f nos parâmetros $\mu_i = E(W_i)$, $i = 1, \dots, m$.

O desvio padrão da variável aleatória W_i é denominado pelo Comitê Internacional de Pesos e Medidas (CIPM) de *incerteza padrão* e a sua estimativa é representada por $u(W_i)$. O guia ISOGUM categoriza as incertezas padrão em dois tipos:

Incerteza tipo A: a avaliação é feita por meio de uma análise estatística clássica baseada numa série de medições.

Incerteza tipo B: a avaliação é feita com base no conhecimento disponível, experiência do cientista ou da documentação existente. As fontes de informação podem ser:

- certificado de calibração,
- normas, manuais de instrumento de medição ou literatura,
- medições anteriores,
- conhecimento do técnico sobre as características do sistema de medição.

Os dois tipos de incerteza estão baseados em distribuições de probabilidade. A diferença é

que no tipo A, a incerteza é estimada baseando-se nas medições repetidas, enquanto que no tipo B, a distribuição é baseada na experiência ou informação externa ao metrologo.

O desvio padrão do mensurando Z é denominado *incerteza padrão combinada* (ou incerteza combinada) e sua estimativa é representada por $u_c(Z)$. A incerteza combinada é função das incertezas padrão $u(W_i)$ que podem ser do tipo A ou B.

O produto da incerteza padrão combinada por um fator de abrangência k é denominado de *incerteza expandida* e é representado por $U(Z) = k u_c(Z)$. A incerteza expandida define um intervalo em torno do resultado de medição com probabilidade de abrangência p (Kyriasis, 2004). O guia ISOGUM utiliza o termo nível de confiança como um sinônimo para probabilidade de abrangência, mas a literatura de metrologia recomenda utilizar essa última denominação, já que a incerteza padrão combinada pode ser função de incertezas do tipo B. Em termos estatísticos, se a incerteza padrão combinada depender só de incertezas do tipo A, então a incerteza expandida define um intervalo de confiança.

A seguir apresentamos uma forma de combinar incertezas padrão para a obtenção da incerteza padrão combinada.

Na equação (4.1), em geral, a função f não é linear. Se f e as primeiras derivadas parciais em relação a W_i em torno dos parâmetros μ_i , $i = 1, \dots, m$, são contínuas, então, podemos obter por meio de expansão em série de Taylor até a primeira ordem ao redor da média populacional $\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_m)$ uma aproximação para Z

$$Z \approx f(\mu) + \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial W_i} \Big|_{W=\mu} \right) (W_i - \mu_i). \quad (4.2)$$

A partir da equação (4.2) temos uma aproximação para a média e a variância de Z dadas por

$$E(Z) \approx f(\mu) \quad (4.3)$$

e

$$E[(Z - f(\mu))^2] \approx E \left[\left(\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial W_i} \Big|_{W=\mu} \right) (W_i - \mu_i) \right)^2 \right]. \quad (4.4)$$

Logo, a variância de Z , denotada por σ_Z^2 é dada por

$$\begin{aligned}\sigma_Z^2 &\approx E \left[\sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial W_i} \Big|_{W=\mu} \right)^2 (W_i - \mu_i)^2 + 2 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \frac{\partial f}{\partial W_i} \Big|_{W=\mu} \frac{\partial f}{\partial W_j} \Big|_{W=\mu} (W_i - \mu_i)(W_j - \mu_j) \right] \\ &= \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial W_i} \Big|_{W=\mu} \right)^2 \sigma_{W_i}^2 + 2 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m \frac{\partial f}{\partial W_i} \Big|_{W=\mu} \frac{\partial f}{\partial W_j} \Big|_{W=\mu} \text{cov}(W_i, W_j),\end{aligned}\quad (4.5)$$

em que $\sigma_{W_i}^2$ é a variância da variável W_i e $\text{cov}(W_i, W_j)$ é a covariância entre as variáveis W_i e W_j . No caso em que as variáveis W_i são independentes, a expressão (4.5) se reduz a

$$\sigma_Z^2 \approx \sum_{i=1}^m \left(\frac{\partial f}{\partial W_i} \Big|_{W=\mu} \right)^2 \sigma_{W_i}^2, \quad (4.6)$$

sendo as derivadas parciais, $\frac{\partial f}{\partial W_i} \Big|_{W=\mu}$, chamadas de coeficientes de sensibilidade. O quadrado da estimativa da incerteza padrão de W_i , $u(W_i)$, é uma estimativa de $\sigma_{W_i}^2$ EURLACHEM/ CITAC(2002). Assim, a expressão (4.6) é estimada por

$$u_c(Z)^2 = \sum_{i=1}^m \lambda_i u(W_i)^2, \quad (4.7)$$

em que $\lambda_i = \left(\frac{\partial f}{\partial W_i} \Big|_{W=\mu} \right)^2$.

A equação (4.7) é conhecida como *lei de propagação de incertezas*.

4.1.1 Exemplo

Exemplificamos a utilidade da Lei de propagação de incertezas no cálculo da incerteza expandida da concentração das soluções-padrão.

Na Seção 3.2, vimos que, a concentração fixada c_{i2} é função de c_0, p_0, p_i, b_0 e b_i que, também, são quantidades fixadas. No entanto, devido aos erros cometidos no processo de preparação não se consegue obter exatamente as quantidades fixadas. Portanto temos que no processo, a concentração certificada (C_0), volume da primeira e segunda pipetagem (P_0 e P_i , respectivamente) e o volume do primeiro e segundo balão (B_0 e B_i , respectivamente) são variáveis aleatórias e conseqüentemente a concentração da solução-padrão também, logo:

$$C_{i2} = \frac{C_0 P_0 P_i}{B_0 B_i}, \quad (4.8)$$

em que as letras maiúsculas indicam variáveis aleatórias tais que $E(C_{i2}) = c_{i2}$, $E(C_0) = c_0$, $E(P_0) = p_0$, $E(P_i) = p_i$, $E(B_0) = b_0$, $E(B_i) = b_i$.

Seja $W = (C_0, P_0, P_i, B_0, B_i)$ e $\mu = (c_0, p_0, p_i, b_0, b_i)$. Pelos resultados apresentados na Seção 4.1 temos que uma aproximação para a concentração da solução-padrão é dada por

$$\begin{aligned} C_{2i} = & \frac{c_0 p_0 p_i}{b_0 b_i} + \left(\frac{\partial C_{2i}}{\partial C_0} \Big|_{W=\mu} \right) (C_0 - c_0) + \left(\frac{\partial C_{2i}}{\partial P_0} \Big|_{W=\mu} \right) (P_0 - p_0) \\ & + \left(\frac{\partial C_{2i}}{\partial P_i} \Big|_{W=\mu} \right) (P_i - p_i) + \left(\frac{\partial C_{2i}}{\partial B_0} \Big|_{W=\mu} \right) (B_0 - b_0) + \left(\frac{\partial C_{2i}}{\partial B_i} \Big|_{W=\mu} \right) (B_i - b_i). \end{aligned}$$

Considerando a independência entre as variáveis C_0, P_0, P_i, B_0 e B_i , a variância de C_{2i} é dada por

$$\begin{aligned} \sigma_{C_{2i}}^2 = & \left(\frac{\partial C_{2i}}{\partial C_0} \Big|_{W=\mu} \right)^2 \sigma_{C_0}^2 + \left(\frac{\partial C_{2i}}{\partial P_0} \Big|_{W=\mu} \right)^2 \sigma_{P_0}^2 + \left(\frac{\partial C_{2i}}{\partial P_i} \Big|_{W=\mu} \right)^2 \sigma_{P_i}^2 \\ & + \left(\frac{\partial C_{2i}}{\partial B_0} \Big|_{W=\mu} \right)^2 \sigma_{B_0}^2 + \left(\frac{\partial C_{2i}}{\partial B_i} \Big|_{W=\mu} \right)^2 \sigma_{B_i}^2, \end{aligned}$$

em que $\sigma_{C_0}^2, \sigma_{P_0}^2, \sigma_{P_i}^2, \sigma_{B_0}^2$ e $\sigma_{B_i}^2$ são as variâncias de C_0, P_0, P_i, B_0 e B_i , respectivamente.

Logo,

$$\sigma_{C_2}^2 = \lambda_{C_0} \sigma_{C_0}^2 + \lambda_{P_0} \sigma_{P_0}^2 + \lambda_{P_i} \sigma_{P_i}^2 + \lambda_{B_0} \sigma_{B_0}^2 + \lambda_{B_i} \sigma_{B_i}^2, \quad (4.9)$$

em que $\sqrt{\lambda_{C_0}}, \sqrt{\lambda_{P_0}}, \sqrt{\lambda_{P_i}}, \sqrt{\lambda_{B_0}}, \sqrt{\lambda_{B_i}}$ são os coeficientes de sensibilidade.

Segundo a lei de propagação de incertezas temos que a equação (4.9) é estimada por

$$u_c(C_2)^2 = \lambda_{C_0} u(C_0)^2 + \lambda_{P_0} u(P_0)^2 + \lambda_{P_i} u(P_i)^2 + \lambda_{B_0} u(B_0)^2 + \lambda_{B_i} u(B_i)^2, \quad (4.10)$$

em que $u(C_0), u(P_0), u(P_i), u(B_0)$ e $u(B_i)$ são as incertezas padrão de C_0, P_0, P_i, B_0 e B_i , respectivamente.

4.2 Métodos para o cálculo de incertezas expandidas

Um dos problemas na metrologia é obter um intervalo de confiança para o valor do mensurando (parâmetro populacional η), associado a um mensurando (variável dependente) Z ,

que é função de variáveis independentes $W_i, i = 1, \dots, m$, ou seja,

$$Z = f(W_1, W_2, \dots, W_m).$$

Em geral, f não é linear, e não é fácil conseguir analiticamente a distribuição exata de Z . Neste caso, como vimos na Seção 4.1, a partir de uma expansão em série de Taylor até primeira ordem em torno da média $\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_m)$, sendo μ_i a média da variável W_i , temos uma aproximação para Z e para sua variância, dadas em (4.2) e (4.6), respectivamente.

A aproximação (4.2) é uma combinação linear das variáveis $(W_i - \mu_i)$, $i = 1, \dots, m$. No caso em que todas as variáveis W_i têm distribuição normal então a variável Z tem distribuição aproximadamente normal. É comum que algumas variáveis forneçam incertezas do tipo A e outras do tipo B. O guia ISOGUM recomenda supor distribuição uniforme ou triangular para as variáveis associadas às incertezas do tipo B. Ainda assim, temos que Z tem distribuição aproximadamente normal, pois a soma de variáveis com distribuição uniforme (e/ou triangular) é aproximadamente normal (Dietrich, 1991) e segundo o teorema de limite central a soma de variáveis associadas às incertezas do tipo A, também pode ser aproximada uma distribuição normal.

Apesar da distribuição da variável aleatória $Z = f(W_1, W_2, \dots, W_m)$ ser aproximadamente normal apenas quando o número de variáveis do tipo A e ou do tipo B são grandes, os métodos desenvolvidos a partir de uma variável Z com distribuição normal, que apresentamos a seguir, são utilizados, na metrologia, para obter incerteza expandida.

Seja Z uma variável aleatória com distribuição normal com média η e variância $\sigma_Z^2 = \sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2$, em que λ_i e $\sigma_i^2, i = 1, \dots, m$, são, respectivamente, constantes conhecidas e variâncias desconhecidas. Para obter um intervalo de confiança para o parâmetro η , é necessário encontrar uma função $h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2)$, sendo S_i^2 um estimador não viesado de σ_i^2 , tal que, para um nível de confiança p se tenha

$$P[(Z - \eta) \leq h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)] = p. \quad (4.11)$$

A solução de (9), para $m = 2$, inicialmente foi proposta por Behrens (1929) e logo for-

malizada por Fisher (1935 , 1941) e Jeffreys (1940). Para resolver esse problema Jeffreys introduziu uma função de distribuição a priori para o desvio padrão desconhecido, σ_i . Essa solução encontrada sob o ponto de vista Bayessiano é igual ao resultado obtido por Fisher. A metodologia de Fisher dá validade ao uso da integral de Behrens para obter o limite fiducial para a diferença de médias de duas populações normais quando não se tem informação acerca das variâncias dessas populações.

Por outro lado Welch (1947 (a) e 1947 (b)) propõem duas metodologias para a solução de (9), baseadas na teoria freqüentista. No primeiro método, uma solução numérica é obtida aplicando uma solução em série de Taylor. O outro método (recomendado pelo guia ISO-GUM) baseia-se na distribuição aproximada de $\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2$. Só estamos interessados em estudar os métodos clássicos propostos por Welch.

4.2.1 Incerteza expandida obtida por meio da solução em séries

Welch (1947 (a)) e Aspin (1948) utilizando expansão em série de Taylor encontraram uma solução numérica para a equação (9). Detalhes da demonstração encontram-se no Apêndice 2.

Welch considera a solução para a equação (9) definindo a função $h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)$ como

$$\begin{aligned} h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) &= h_0(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) + h_1(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) \\ &+ h_2(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) + \dots \end{aligned} \quad (4.12)$$

em que

$$h_0(\mathbf{V}) = \xi \sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2}, \quad (4.13)$$

$$\frac{h_1(\mathbf{V})}{h_0(\mathbf{V})} = \frac{1}{4}(1 + \xi^2)V_{21}, \quad (4.14)$$

$$\frac{h_2(\mathbf{V})}{h_0(\mathbf{V})} = \left[-\frac{1}{2}(1 + \xi^2)V_{22} + \frac{1}{3}(3 + 5\xi^2 + \xi^4)V_{32} - \frac{1}{32}(15 + 32\xi^2 + 9\xi^4)V_{21}^2\right], \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{h_3(\mathbf{V})}{h_0(\mathbf{V})} = & [(1 + \xi^2)V_{23} - 2(3 + 5\xi^2 + \xi^4)V_{33} - \frac{1}{3}(15 + 32\xi^2 + 9\xi^4)V_{22}V_{21} \\ & + \frac{1}{8}(75 + 173\xi^2 + 63\xi^4 + 5\xi^6)V_{43} - \frac{1}{12}(105 + 298\xi^2 + 140\xi^4 + 15\xi^6)V_{32}V_{21} \\ & + \frac{1}{384}(945 + 3169\xi^2 + 1811\xi^4 + 243\xi^6)V_{21}^3], \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} \frac{h_4(\mathbf{V})}{h_0(\mathbf{V})} = & [-2(1 + \xi^2)V_{24} + \frac{28}{3}(3 + 5\xi^2 + \xi^4)V_{34} \\ & - \frac{1}{4}(15 + 32\xi^2 + 9\xi^4)\{V_{23}V_{21} + \frac{1}{2}V_{22}^2\} \\ & - \frac{3}{2}(75 + 173\xi^2 + 63\xi^4 + 5\xi^6)V_{44} \\ & + \frac{1}{2}(105 + 298\xi^2 + 140\xi^4 + 15\xi^6)\{\frac{1}{3}V_{22}V_{32} + V_{21}V_{33}\} \\ & + \frac{1}{4}(15 + 33\xi^2 + 11\xi^4 + \xi^6)V_{44} \\ & + \frac{1}{5}(735 + 2170\xi^2 + 1126\xi^4 + 168\xi^6 + 7\xi^8)V_{54} \\ & - \frac{1}{64}(945 + 3169\xi^2 + 1811\xi^4 + 243\xi^6)V_{42}V_{21}^2 \\ & - \frac{1}{18}(945 + 3354\xi^2 + 2166\xi^4 + 425\xi^6 + 25\xi^8)V_{32}^2 \\ & - \frac{1}{32}(4725 + 16586\xi^2 + 10514\xi^4 + 1974\xi^6 + 105\xi^8)V_{21}V_{43} \\ & + \frac{1}{96}(10395 + 42429\xi^2 + 31938\xi^4 + 7335\xi^6 + 495\xi^8)V_{32}V_{21}^2 \\ & - \frac{1}{6144}(135135 + 626144\xi^2 + 542026\xi^4 + 145320\xi^6 + 11583\xi^8)V_{21}^4], \end{aligned} \quad (4.17)$$

$$\mathbf{V} = (S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p),$$

e ξ é o quantil $(1 - \frac{\alpha}{2})$ da distribuição normal padrão, sendo $\alpha = 1 - p$, e

$$V_{ru} = \frac{(\sum_{i=1}^m \frac{\lambda_i^r S_i^{2r}}{f_i^u})}{(\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2)^r}, \quad r = 2, \dots, 5 \quad \text{e} \quad u = 1, \dots, 4.$$

4.2.2 Incerteza expandida recomendada pelo guia ISO GUM

Reescrevendo (9) como

$$P \left[\frac{Z - \eta}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2}} \leq \frac{h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2}} \right] = p$$

o problema se reduz em encontrar a distribuição da variável aleatória

$$\frac{Z - \eta}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2}}. \quad (4.18)$$

Considerando que $\sum_{i=1}^k \lambda_i S_i^2 = \sum_{i=1}^k a_i \chi_i^2$, em que $a_i = \frac{\lambda_i \sigma_i^2}{f_i}$ e $\chi_i^2 = \frac{f_i}{\sigma_i^2} S_i^2$, e que a distribuição de χ_i^2 pode ser aproximada por uma curva do tipo III de Pearson, Welch (1947(a)) provou que a variável aleatória (4.18) segue uma distribuição t-Student com f graus de liberdade, em que

$$f = \frac{(\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2)^2}{\sum_{i=1}^m \frac{1}{f_i} (\lambda_i \sigma_i^2)^2}. \quad (4.19)$$

Os detalhes da demonstração encontram-se no Apêndice 3.

Fairfield-Smith (1936) denomina a equação (4.19) de fórmula de Welch-Satterthwaite.

Como (4.6) é aproximada por (4.7), temos uma aproximação para os graus de liberdade (4.19), chamado pelo guia ISO GUM de *graus de liberdade efetivos*. sendo essa aproximação dada por

$$f_e = \frac{(\sum_{i=1}^m \lambda_i u_i^2)^2}{\sum_{i=1}^m \frac{1}{f_i} (\lambda_i u_i^2)^2}. \quad (4.20)$$

Assim, a incerteza expandida para Z é definida como:

$$U(Z) = t_{f_e, p} u_c(Z), \quad (4.21)$$

em que $t_{f_e, p}$ é o quantil $\frac{(1-p)}{2}$ da distribuição t-Student com f_e graus de liberdade e $u_c(z) = \sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i u_i^2}$ é a incerteza combinada.

O intervalo $(-t_{f_e, p} u_c(Z) ; t_{f_e, p} u_c(Z))$ é conhecido como *intervalo de abrangência*, por estar em função da incerteza combinada.

Embora esse intervalo, obtido utilizando-se métodos clássicos, seja aplicado na prática, existe muita discussão entre os metrólogos pois a incerteza combinada utiliza métodos estatísticos clássicos e Bayesianos.

4.3 Comparação dos métodos para obter as incertezas expandidas

Para comparar os métodos de cálculo de incertezas expandidas apresentados na Seção 4.1, vamos supor que $Z - \eta = W_A + W_B$, em que W_A e W_B são variáveis aleatórias independentes. A variável W_A , associada à incerteza do tipo A, tem uma distribuição normal com média 0 e variância σ^2 , e W_B , associada à incerteza do tipo B, provém de uma distribuição normal padrão.

Denotamos por WS , a incerteza expandida recomendada pelo guia ISOGUM dada em (4.21).

Utilizando o método de solução em séries obtemos as incertezas expandidas

$$H2 = h_0 + h_1 + h_2,$$

$$H3 = h_0 + h_1 + h_2 + h_3,$$

$$H4 = h_0 + h_1 + h_2 + h_3 + h_4,$$

em que h_0 , h_1 , h_2 , h_3 , e h_4 são dadas em (4.13), (4.14), (4.15), (4.16), e (4.17), respectivamente.

Além disso, considerando σ^2 conhecido e como o desvio padrão de Z é $\sqrt{1 + \sigma^2}$ temos que o erro do intervalo é $V = \xi\sqrt{1 + \sigma^2}$.

Foram geradas 500 amostras de tamanho n_A da distribuição normal com média 0 e variância σ^2 e de tamanho n_B da distribuição normal padrão. Os valores considerados

foram $n_A = 3$ e 100, $n_B = 3$ e 100 e $\sigma^2 = 0,01; 0,20; 0,39; \dots; 3$. Para cada amostra foram calculadas as estimativas das incertezas expandidas $WS, H2, H3, H4$ considerando uma probabilidade de abrangência de 95%. As Figuras 4.1 a 4.4 apresentam os gráficos da média das 500 incertezas expandidas $WS, H2, H3, H4$ e a o intervalo V em função do desvio padrão σ .

Analisando as Figuras 4.1 a 4.3 observamos que os valores das incertezas expandidas são maiores do que os valores de V para todo σ . Isso era esperado pois, apenas, V supõe que a variância σ^2 é conhecida. Já na Figura 4.4, quando $n_A = 100$ e $n_B = 100$, observamos que todas as incertezas expandidas são próximas do valor de V para todo valor de σ .

Nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 a incerteza expandida $H4$ apresenta valores bem maiores do que as demais para alguns valores de σ . Nas Figuras 4.1 e 4.3, verificamos que, entre as incertezas expandidas, $H2$ é a que apresenta os menores valores para $\sigma \leq 0,5$. Quando $\sigma \geq 0,5$ os menores valores são dados por WS , sendo que na Figura 4.3 todas as incertezas expandidas, inclusive V , são próximas quando $\sigma \geq 2$.

Observamos que, em geral $WS < H2 < H3 < H4$. Logo, se a cobertura dos intervalos obtidos a partir dessas incertezas estiverem próximas de p , então WS poderia ser considerado a melhor aproximação.

Ballico (2000) fez a comparação de $WS, H2$ e $H3$, além dessas incertezas expandidas considerou, também, o intervalo "fiducial" de Fisher-Behrens (Fisher, 1941). Considerando a incerteza expandida $H3$ como a melhor aproximação e concluiu que a fórmula de Welch-Satterthwaite subestima a incerteza expandida e portanto não fornece uma boa aproximação.

Figura 4.1: Incertezas expandidas quando $n_A = 3$ e $n_B = 3$ em função do desvio padrão σ .

Figura 4.2: Incertezas expandidas quando $n_A = 3$ e $n_B = 100$ em função do desvio padrão σ .

Figura 4.3: Incertezas expandidas quando $n_A = 100$ e $n_B = 3$ em função do desvio padrão σ .

Figura 4.4: Incertezas expandidas quando $n_A = 100$ e $n_B = 100$ em função do desvio padrão σ .

Aplicações

Neste capítulo, aplicamos os resultados apresentados nos Capítulos 2, 3 e 4 a conjuntos de dados obtidos no laboratório de química do IPT e do Instituto Adolfo Lutz.

5.1 Aplicação do cálculo de incerteza

Nesta seção, mostramos uma aplicação da lei de propagação de erros e dos métodos de cálculo de incerteza expandida para obter as incertezas associadas à concentração das soluções-padrão. Os dados utilizados se referem ao elemento alumínio e foram fornecidos pelo Instituto Adolfo Lutz.

Como vimos na Seção 3.2, a concentração c_{2i} , da i -ésima solução-padrão é função da concentração certificada c_0 , do volume da primeira pipetagem p_0 , do volume do balão b_0 , do volume da segunda pipetagem p_i e do volume do balão b_i .

Para preparar 7 soluções-padrão com as seguintes concentrações:

$$4,96E-3; 7,439E-3; 9,915E-3; 0,015; 0,017; 0,022 \text{ e } 0,025$$

é necessário estabelecer os valores de p_i e b_i , $i = 1, \dots, 7$. Conforme já comentamos no Capítulo 3, existem incertezas associadas aos volumes das pipetas e dos balões que

acarretam incertezas relacionadas à concentração das soluções-padrão.

Segundo o guia EURACHEM as fontes de incerteza que devem ser consideradas para o cálculo de incerteza dos volumes são: a incerteza proveniente da calibração feita pelo fabricante, repetitividade e efeitos de temperatura. Utilizando a lei de propagação de incertezas, apresentada no Capítulo 4, as incertezas padrão de p_0, b_0, p_i e b_i são obtidas e utilizadas para obter a incerteza expandida da concentração c_{2i} .

Na aplicação consideramos como fontes de incerteza dos volumes, somente a incerteza devida à calibração feita pelo fabricante e a temperatura, pois não se tinha informação de repetitividade. As fórmulas, sugeridas no Guia EURACHEM, para o cálculo das incertezas padrão dos volumes das pipetas e balões são dadas por:

$$\begin{aligned} \bullet \quad u(p_i) &= \sqrt{\frac{0,0002p_i}{100} + \frac{4(2,1E-4)p_i}{\sqrt{3}}}, \\ \bullet \quad u(b_i) &= \sqrt{\frac{U(b_i)}{2} + \frac{4(2,1E-4)b_i}{\sqrt{3}}}, \end{aligned}$$

em que as incertezas padrão devidas à calibração, dos volumes da pipeta p_i e do balão b_i são $\frac{0,0002p_i}{100}$ e $\frac{U(b_i)}{2}$, respectivamente, sendo $U(b_i)$ a incerteza expandida fornecida pelo fabricante. A expressão $\frac{4(2,1E-04)V_i}{\sqrt{3}}$, em que $V_i = p_i$ ou b_i é a incerteza-padrão devida a efeitos de temperatura assumindo que a distribuição da temperatura é retangular e a faixa de variação da temperatura do reagente utilizado é $\pm 4^\circ C$. O coeficiente de expansão do volume da água é $2,1E - 4$.

As informações relativas aos volumes das pipetas e balões inclusive os valores de p_0 e b_0 estão apresentadas na Tabela 5.1.

Consideramos como incerteza padrão da concentração de referência $u(c_0) = \frac{U(c_0)}{2} = \frac{3}{2}$, em que a incerteza expandida $U(c_0) = 3$ foi declarada pelo fabricante. Consideramos que $u(c_0), u(p_0), u(b_0), u(p_i)$ e $u(b_i)$, $i = 1, \dots, 7$, estão baseadas em 3, 10, 10, 10, 10 graus de liberdade, respectivamente. Fornecemos poucos graus de liberdade para c_0 , 3, porque essa informação é externa (variável do tipo B), para o caso de p_0, b_0, p_i , e b_i assumimos 10 graus

Tabela 5.1: Incertezas-padrão dos volumes das pipetas e dos balões

i	p_i	$u(p_i)$	b_i	$u(b_i)$
0	0,40	1,94E-04	200,70	0,17
1	0,25	1,21E-04	100,35	0,09
2	0,75	3,64E-04	200,73	0,17
3	0,50	2,43E-04	100,40	0,09
4	0,75	3,64E-04	100,19	0,09
5	0,88	4,24E-04	100,25	0,09
6	0,55	2,67E-04	49,94	0,04
7	0,63	3,03E-04	49,89	0,04

de liberdade porque no laboratório se fez 11 medições dos volumes, somente com água.

A Tabela 5.2 apresenta as incertezas expandidas relacionadas à concentração das 7 soluções-padrão considerando um nível de confiança de 95%. As incertezas expandidas foram obtidas segundo a solução recomendada pelo ISOGUM, dada em (4.21), e também através da solução em séries, em que $H_2 = \sum_{i=0}^2 h_i$, $H_3 = \sum_{i=0}^3 h_i$ e $H_4 = \sum_{i=0}^4 h_i$, sendo h_i , $i = 0, \dots, 4$ definidas em (4.13), (4.14), (4.15), (4.16) e (4.17), respectivamente.

Observamos na Tabela 5.2 que as incertezas expandidas crescem com o aumento da concentração da solução-padrão. Observamos também, que a incerteza expandida recomendada pelo ISOGUM apresenta os menores valores e que $H_2 < H_3 < H_4$ para todas as concentrações.

Tabela 5.2: Incertezas expandidas da concentração das soluções-padrão

C_{2i}	ISOGUM	H_2	H_3	H_4
4.960E-3	2,34E-5	2,38E-5	2,41E-5	2,70E-5
7.439E-3	3,50E-5	3,56E-5	3,61E-5	4,05E-5
9.915E-3	4,67E-5	4,75E-5	4,82E-5	5,39E-5
0.015	7,02E-5	7,14E-5	7,24E-5	8,12E-5
0.017	8,19E-5	8,33E-5	8,44E-5	9,45E-5
0.022	1,03E-4	1,05E-4	1,07E-4	1,19E-4
0.025	1,18E-4	1,20E-4	1,21E-4	1,36E-4

5.2 Aplicação do modelo heteroscedástico

Nas aplicações apresentadas nesta seção, o interesse é estimar a concentração de duas amostras A e B dos elementos químicos cromo, cádmio, chumbo e bário. Utilizamos dados fornecidos pelo IPT, para comparar os resultados obtidos considerando o modelo de calibração heteroscedástico proposto no Capítulo 3 e o modelo usual apresentado no Capítulo 2.

As Tabelas 5.3, 5.6, 5.9 e 5.12 apresentam os valores fixados para as concentrações das soluções-padrão com suas incertezas-padrão e as respectivas intensidades, fornecidas pelo método de espectrometria de plasma. Esses dados correspondem ao primeiro estágio.

As Tabelas 5.4, 5.7, 5.10 e 5.13 apresentam as intensidades correspondentes a 3 soluções-amostra provenientes das amostras A e B. Esses são os dados do segundo estágio.

Observando as Tabelas 5.3, 5.6, 5.9 e 5.12, verificamos que os valores das incertezas-padrão crescem com o aumento das concentrações. Dessa forma, o modelo de calibração controlada heteroscedástico parece ser mais adequado.

No modelo heteroscedástico proposto no Capítulo 3, consideramos que as variâncias $\sigma_{\delta_i}^2$ são conhecidas, portanto assumimos que $\sigma_{\delta_i}^2 = u(X_i)^2$, ou seja, $\sigma_{\delta_i}^2$ é igual ao quadrado da incerteza-padrão correspondente a i -ésima solução-padrão.

Como vimos no Capítulo 3, para obter as estimativas dos parâmetros do modelo heteroscedástico, inicialmente temos que estimar σ_ϵ^2 e β por meio de um processo iterativo. O método iterativo utilizado para resolver o sistema de equações (3.27) e (3.28) foi o método de Quasi-Newton (Press, 1992). Utilizamos como ponto inicial para β a estimativa obtida do modelo usual e para σ_ϵ^2 a estimativa obtida através da equação (3.15).

As Tabelas 5.5, 5.8, 5.11 e 5.14 apresentam estimativas de α , β , X_0 , $V(\hat{X}_0)$ e a incerteza expandida, $U(X_0)$, sob o modelo heteroscedástico, para as amostras A e B, do elemento cromo, cádmio, chumbo e bário, respectivamente. São apresentadas, também, as estimativas

obtidas a partir do modelo usual para compararmos os resultados obtidos sob os dois modelos. As estimativas das variâncias de $\hat{X}_0$ foram calculadas segundo (2.10) e (3.29) respectivamente. A estimativa da incerteza expandida, $U(X_0)$, é obtida multiplicando-se a raiz quadrada da estimativa da variância de $\hat{X}_0$ por 1,96.

Pelas Tabelas 5.5, 5.8, 5.11 e 5.14 observamos que as estimativas de α e β fornecidas pelo modelo usual são as mesmas para a amostra A e B. Isso ocorre pois sob esse modelo os estimadores de α e β só dependem do primeiro estágio. Para o modelo heteroscedástico, vemos que existem diferenças entre as estimativas das duas amostras. Para o chumbo e cádmio as diferenças são muito pequenas e estão próximas das estimativas obtidas usando o modelo usual. Para o bário e cromo parece existir uma diferença maior entre as estimativas das duas amostras e, também, em relação à estimativa obtida sob o modelo usual. Observamos, também, que, para as duas amostras, em geral não existem diferenças entre as estimativas de X_0 obtidas pelo modelo usual e heteroscedástico para todos os elementos químicos. Notamos que as estimativas da concentração da amostra A do cromo, cádmio e chumbo estão fora dos respectivos intervalos de variação da concentração das soluções-padrão. Verificamos que, com exceção das amostras A e B do chumbo e amostra B do cromo, em geral, as estimativas da variância de $\hat{X}_0$ e a incerteza expandida $U(X_0)$ fornecidas pelo modelo usual são maiores.

Tabela 5.3: Concentração (mg/g), incerteza-padrão e intensidade das soluções-padrão do elemento cromo.

X_i	$u(X_i)$	Intensidade
0,05	0,00016	6455,900
0,11	0,00027	13042,933
0,26	0,00040	32621,733
0,79	0,00122	97364,500
1,05	0,00161	129178,100

Tabela 5.4: Intensidade das soluções-amostra das amostras A e B do elemento cromo.

Intensidade	
Amostra A	Amostra B
1465,0	10173,6
1351,0	10516,9
1495,6	10352,2

Tabela 5.5: Estimativas de α , β , X_0 , $V(\hat{X}_0)$ e $U(X_0)$ segundo o modelo usual e heteroscedástico, para as amostras A e B do elemento cromo.

Parâmetros	Amostra A		Amostra B	
	M-usual	M-heteroscedástico	M-usual	M-heteroscedástico
α	123,574	81,566	123,574	105,979
β	122700	122800	122700	122700
X_0	0,011	0,011	0,083	0,083
$V(\hat{X}_0)$	9,80E-07	7,47E-07	1,16E-06	1,05E-06
$U(X_0)$	0,00194	0,00169	0,00211	0,00201

Tabela 5.6: Concentração (mg/g), incerteza-padrão e intensidade das soluções-padrão do elemento cádmio.

X_i	$u(X_i)$	Intensidade
0,05	0,00016	4,89733
0,10	0,00027	9,706
0,25	0,00041	23,41333
0,73	0,00122	69,73
1,01	0,00168	96,85667

Tabela 5.7: Intensidade das soluções-amostra das amostras A e B do elemento cádmio.

Intensidade	
Amostra A	Amostra B
0,679	5,066
0,6837	5,027
0,6846	5,085

Tabela 5.8: Estimativas de α , β , X_0 , $V(\hat{X}_0)$ e $U(X_0)$ segundo o modelo usual e heteroscedástico, para as amostras A e B do elemento cádmio.

Parâmetros	Amostra A		Amostra B	
	M-usual	M-heteroscedástico	M-usual	M-heteroscedástico
α	-0,156	-0,06	-0,156	-0,062
β	95,828	95,602	95,828	95,608
X_0	0,00875	0,00776	0,054	0,054
$V(\hat{X}_0)$	4.055E-6	1.538E-6	3.808E-6	1.479E-6
$U(X_0)$	0,00395	0,00243	0,00382	0,00238

Tabela 5.9: Concentração (mg/g), incerteza-padrão e intensidade das soluções-padrão do elemento chumbo.

X_i	$u(X_i)$	Intensidade
0,05	0,00015	0,9471
0,10	0,00025	1,46833
0,26	0,00039	3,09033
0,77	0,00117	8,40533
1,01	0,00155	10,92667

Tabela 5.10: Intensidade das soluções-amostra das amostras A e B do elemento chumbo.

Intensidade	
Amostra A	Amostra B
0,59490	1,303
0,58650	1,290
0,57270	1,341

Tabela 5.11: Estimativas de α , β , X_0 , $V(\hat{X}_0)$ e $U(X_0)$ segundo o modelo usual e heteroscedástico, para as amostras A e B do elemento chumbo.

Parâmetros	Amostra A		Amostra B	
	M-usual	M-heteroscedástico	M-usual	M-heteroscedástico
α	0,441	0,445	0,441	0,442
β	10,352	10,343	10,352	10,349
X_0	0,014	0,013	0,084	0,084
$V(\hat{X}_0)$	6,77E-07	7,24E-07	1,56E-06	1,73E-06
$U(X_0)$	0,00161	0,00167	0,00245	0,00258

Tabela 5.12: Concentração (mg/g), incerteza-padrão e intensidade das soluções-padrão do elemento bário.

X_i	$u(X_i)$	Intensidade
0,10	0,00026	184857,167
0,21	0,00054	372903,800
0,51	0,00127	912606,300
1,06	0,00266	1923938,100
1,60	0,00400	2913721,933

Tabela 5.13: Intensidade das soluções-amostra das amostras A e B do elemento bário.

Intensidade	
Amostra A	Amostra B
279034,2	2640425,3
279562,1	2661015,0
278462,2	2639452,0

Tabela 5.14: Estimativas de α , β , X_0 , $V(\hat{X}_0)$ e $U(X_0)$ segundo o modelo usual e heteroscedástico, para as amostras A e B do elemento bário.

Parâmetros	Amostra A		Amostra B	
	M-usual	M-heteroscedástico	M-usual	M-heteroscedástico
α	-11670	-19240	-11670	-10340
β	1822000	1832000	1822000	1820000
$\hat{X}_0$	0,16	0,163	1,46	1,46
$V(\hat{X}_0)$	3,09E-06	7,15E-07	1,39E-05	2,19E-05
$U(X_0)$	0,00344	0,00166	0,00731	0,00917

Comentários finais

O estudo dos processos químicos, realizados com o objetivo de determinar a concentração de um elemento químico em uma amostra, mostrou a necessidade de desenvolvermos modelos de calibração que incorporassem os erros provenientes da preparação das soluções-padrão. Assim, neste trabalho, inicialmente, propomos modelos de calibração homoscedástico. Como observamos que as incertezas associadas às soluções-padrão dependem dos valores das concentrações consideradas, propomos também um modelo de calibração controlada heteroscedástico, que parece ser mais apropriado para descrever os processos.

Verificamos que, apesar das estimativas da concentração da solução-amostra, obtidas sob os modelos propostos e o modelo usual recomendado pelo guia EURACHEM, serem, em geral, muito próximas, as respectivas estimativas das variâncias e conseqüentemente as incertezas expandidas podem diferir. Portanto, embora o uso do modelo usual venha sendo justificado considerando que os erros das soluções-padrão sejam desprezíveis, nem sempre esse modelo parece ser adequado.

Dando continuidade aos estudos realizados nesse trabalho, seria interessante considerar modelos de calibração controlada que incorporem, também, erros provenientes da preparação da solução-amostra.

Estender os modelos de calibração controlada considerando heteroscedasticidade dos

erros ϵ , ou adotando modelos não lineares, ou, ainda, assumindo distribuição assimétrica para os erros, poderiam ser também objetos de pesquisas futuros.

Além desses tópicos, o problema poderia ser explorado utilizando-se modelos Bayesianos.

Apêndice 1.

Teorema 1. No modelo homoscedástico, os estimadores de mínimos quadrados de α , β e X_0 são estimadores lineares não viciados de variância mínima.

Prova:

A demonstração será feita apenas para o estimador $\hat{\alpha}$, pois as demonstrações para $\hat{\beta}$ e $\hat{X}_0$ são análogas.

Como estamos restringindo à classe dos estimadores lineares, temos que $\hat{\alpha} = \sum_{j=1}^n a_j Y_j + \sum_{j=n+1}^{n+k} a_j Y_{0j}$. Devemos encontrar as constantes $a_j, j = 1, \dots, n+k$, tais que:

- (a) $E(\hat{\alpha}) = \alpha$, ou seja $\hat{\alpha}$ é um estimador não viciado de α .
- (b) $V(\hat{\alpha})$ é mínima quando comparada à variância de todos os estimadores lineares que satisfazem (a).

De (a) temos que,

$$\begin{aligned} \alpha = E(\hat{\alpha}) &= \sum_{j=1}^n a_j E(Y_j) + \sum_{j=n+1}^{n+k} a_j E(Y_{0j}), \\ &= \sum_{j=1}^n a_j (\alpha + \beta X_j) + \sum_{j=n+1}^{n+k} a_j (\alpha + \beta X_0) \\ &= \alpha \sum_{j=1}^{n+k} a_j + \beta \left(\sum_{j=1}^n a_j X_j + \sum_{j=n+1}^{n+k} a_j X_0 \right), \end{aligned}$$

logo, temos duas equações que devem estar satisfeitas

$$\sum_{j=1}^{n+k} a_j = 1 \quad \text{e} \quad \sum_{j=1}^n a_j X_j + \sum_{j=n+1}^{n+k} a_j X_0 = 0.$$

Equivalentemente temos

$$\sum_{j=1}^n a_j = 1, \quad \sum_{j=n+1}^{n+k} a_j = 0 \quad \text{e} \quad \sum_{j=1}^n a_j X_j = 0. \tag{1}$$

De (b) temos que

$$\begin{aligned} V(\hat{\alpha}) &= E[(\hat{\alpha} - \alpha)^2] = E\left[\left(\sum_{j=1}^n a_j Y_j + \sum_{j=n+1}^{n+k} a_j Y_{0j} - \alpha\right)^2\right] \\ &= E\left[\left(\sum_{j=1}^n a_j(\alpha + \beta X_j + \epsilon_j - \beta \delta_j) + \sum_{j=n+1}^{n+k} a_j(\alpha + \beta X_0 + \epsilon_j) - \alpha\right)^2\right]. \end{aligned}$$

Pelas restrições dadas em (1) temos que

$$\begin{aligned} V(\hat{\alpha}) &= E\left[\left(\sum_{j=1}^n a_j(\epsilon_j - \beta \delta_j) + \sum_{j=n+1}^{n+k} a_j \epsilon_j\right)^2\right] \\ &= E\left[\left(\sum_{j=1}^n a_j(\epsilon_j - \beta \delta_j)\right)^2\right] + E\left[\left(\sum_{j=n+1}^{n+k} a_j \epsilon_j\right)^2\right] \\ &= (\beta^2 \sigma_\delta^2 + \sigma_\epsilon^2) \sum_{j=1}^n a_j^2 + \sigma_\epsilon^2 \sum_{j=n+1}^{n+k} a_j^2. \end{aligned}$$

Para que $V(\hat{\alpha})$ seja mínima devemos minimizar $\sum_{j=1}^{n+k} a_j^2$. Temos, então, que encontrar constantes a_j tais que minimizem $\sum_{j=1}^{n+k} a_j^2$ sobre as restrições dadas em (1). Utilizando a teoria de multiplicadores de Lagrange, temos que minimizar

$$L = \sum_{j=1}^{n+k} a_j^2 - \lambda_1 \left(\sum_{j=1}^n a_j - 1\right) - \lambda_2 \left(\sum_{j=1}^n a_j X_j\right) - \lambda_3 \left(\sum_{j=n+1}^{n+k} a_j\right). \quad (2)$$

Derivando a expressão (2) temos as seguintes equações

$$\frac{\partial L}{\partial a_j} = 2a_j - \lambda_1 - \lambda_2 X_j = 0, \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (3)$$

$$\frac{\partial L}{\partial a_j} = 2a_j - \lambda_3 = 0, \quad j = n+1, n+2, \dots, n+k \quad (4)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_1} = -\sum_{j=1}^n a_j + 1 = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_2} = -\sum_{j=1}^n a_j X_j = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial L}{\partial \lambda_3} = -\sum_{j=n+1}^{n+k} a_j = 0. \quad (7)$$

Somando as n primeiras equações e considerando a equação (1), temos

$$2 = n\lambda_1 + \lambda_2 \sum_{j=1}^n X_j. \quad (8)$$

Multiplicando a j -ésima equação em (3) por X_j e somando as n equações, temos

$$2 \sum_{j=1}^n X_j a_j = \lambda_1 \sum_{j=1}^n X_j + \lambda_2 \sum_{j=1}^n X_j^2.$$

Como $\sum_{j=1}^n a_j X_j = 0$, temos

$$\lambda_1 = -\lambda_2 \frac{\sum_{j=1}^n X_j^2}{\sum_{j=1}^n X_j}.$$

Substituindo esta última expressão em (8), temos

$$\lambda_2 = \frac{-2 \sum_{j=1}^n X_j / n}{\sum_{j=1}^n X_j^2 - n \bar{X}^2} = \frac{-2 \bar{X}}{\sum_{j=1}^n (X_j - \bar{X})^2}$$

e

$$\lambda_1 = \frac{2 \sum_{j=1}^n X_j^2 / n}{\sum_{j=1}^n (X_j - \bar{X})^2}.$$

Substituindo λ_1 e λ_2 na j -ésima equação em (1) e isolando a_j temos

$$a_j = \frac{\sum_{j=1}^n X_j^2 / n - \bar{X} X_j}{\sum_{j=1}^n (X_j - \bar{X})^2} \text{ para } j = 1, \dots, n.$$

Somando as k equações de (4) e utilizando (7) temos que $\lambda_3 = 0$, logo por (4) temos que $a_j = 0$ para $j = n+1, \dots, n+k$.

Portanto, o melhor estimador linear não viciado de α é

$$\hat{\alpha} = \sum_{j=1}^n a_j Y_j = \frac{\bar{Y} \sum_{j=1}^n X_j^2 - \bar{X} \sum_{j=1}^n Y_j X_j}{\sum_{j=1}^n (X_j - \bar{X})^2} = \bar{Y} - \hat{\beta} \bar{X},$$

ou seja, é o estimador de mínimos quadrados.

Apêndice 2.

Incerteza expandida obtida por meio da solução em séries

Seja Z uma variável aleatória com distribuição normal com média η e variância $\sigma_Z^2 = \sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2$, em que λ_i e $\sigma_i^2, i = 1, \dots, m$, são, respectivamente, constantes conhecidas e variâncias desconhecidas. Para obter um intervalo de confiança para o parâmetro η , é necessário encontrar uma função $h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2)$, sendo S_i^2 um estimador não viesado de σ_i^2 , tal que, para um nível de confiança p se tenha

$$P[(Z - \eta) \leq h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)] = p. \quad (9)$$

Apresentamos um esboço da prova da solução em séries dado em Welch (1947 (a) e 1947 (b)).

Seja a probabilidades condicional

$$\begin{aligned} \Phi\left(\frac{h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}}\right) &= P[(Z - \eta) \leq h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) / (S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2)] \\ &= \int_{-\infty}^{\frac{h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\mu^2} d\mu \end{aligned} \quad (10)$$

Para facilitar vamos denotar $\Phi\left(\frac{h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}}\right) = \Phi(h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p))$. De (10) temos que

$$P[(Z - \eta) \leq h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)] = \int_{S_1^2} \dots \int_{S_m^2} \Phi(h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)) \prod_{i=1}^m g(S_i^2) dS_1^2, \dots, dS_m^2, \quad (11)$$

em que $g(S_i^2)$ é função de densidade de S_i^2 . Expandindo $\Phi(h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p))$ em série de Taylor em torno de $(\sigma_1^2, \dots, \sigma_m^2)$ temos que

$$\begin{aligned} \Phi(h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)) &= \Phi(h(\sigma_1^2, \sigma_2^2, \dots, \sigma_m^2, p)) \\ &+ D\Phi(h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)) [(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2) - (\sigma_1^2, \sigma_2^2, \dots, \sigma_m^2)] \\ &+ \frac{1}{2!} D^2\Phi(h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p))^2 [(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2) - (\sigma_1^2, \sigma_2^2, \dots, \sigma_m^2)]^2 \\ &+ \dots \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} \Phi(h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)) &= \left[1 + \{(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2) - (\sigma_1^2, \sigma_2^2, \dots, \sigma_m^2)\} D \right. \\ &\quad \left. + \{(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2) - (\sigma_1^2, \sigma_2^2, \dots, \sigma_m^2)^2\} D^2 + \dots \right] \Phi(h(\sigma_1^2, \sigma_2^2, \dots, \sigma_m^2, p) \end{aligned}$$

em que $D = (\partial_1, \dots, \partial_m)$ e $\partial_i \Phi(h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)) = \frac{\partial}{\partial S_i^2} \Phi(h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p))|_{S_i^2 = \sigma_i^2, i=1, \dots, m}$.

A igualdade anterior é reescrita como

$$\Phi(h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)) = \exp \left[\sum_{i=1}^m (S_i^2 - \sigma_i^2) \partial_i \right] \Phi(h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)). \quad (12)$$

Substituindo a equação (12) em (11) temos que

$$\begin{aligned} P[(Z - \eta) \leq h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)] &= \\ &\int_{S_1^2} \dots \int_{S_m^2} \exp \left[\sum_{i=1}^m (S_i^2 - \sigma_i^2) \partial_i \right] \Phi(h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)) \prod_{i=1}^m g(S_i^2) dS_1^2, \dots, dS_m^2 \\ &= \left[\prod_{i=1}^m \int_{S_i^2} \exp \left[\sum_{i=1}^m (S_i^2 - \sigma_i^2) \partial_i \right] g(S_i^2) dS_i^2 \right] \Phi(h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)) \\ &= \Theta \Phi(h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)). \end{aligned} \quad (13)$$

A equação (13) é conhecida como a *solução condensada*, em que

$$\Theta = \left[\prod_{i=1}^m \int_{S_i^2} \exp \left[\sum_{i=1}^m (S_i^2 - \sigma_i^2) \partial_i \right] g(S_i^2) dS_i^2 \right]. \quad (14)$$

A função de densidade de S_i^2 (Student, 1908) é aproximada pela curva de tipo III de Pearson dada por

$$p(S_i^2) dS_i^2 = \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{2} f_i)} \left(\frac{f_i S_i^2}{2 \sigma_i^2} \right)^{\frac{1}{2} f_i - 1} \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{f_i S_i^2}{2 \sigma_i^2} \right) d \left(\frac{f_i S_i^2}{2 \sigma_i^2} \right). \quad (15)$$

Substituindo (15) e $S_i^2 = \frac{2\sigma_i^2\mu}{f_i}$ em (14) temos que

$$\begin{aligned}
\Theta &= \prod_{i=1}^m \int_{S_i^2} \exp(-\sigma_i^2 \partial_i) \exp\left(\left(\partial_i - \frac{f_i}{2\sigma_i^2}\right) \frac{2}{f_i} \sigma_i^2 \mu\right) \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{2}f_i)} \mu^{\frac{1}{2}f_i-1} d\mu \\
&= \prod_{i=1}^m \frac{\exp(-\sigma_i^2 \partial_i)}{\left[\left(\frac{f_i}{2\sigma_i^2} - \partial_i\right) \frac{2\sigma_i^2}{f_i}\right]^{\frac{1}{2}f_i}} \\
&= \exp\left(-\sum_{i=1}^m \sigma_i^2 \partial_i - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \log\left(1 - \frac{2}{f_i} \sigma_i^2 \partial_i\right)\right) \\
&= \exp\left(\sum_{i=1}^m \frac{\sigma_i^4 \partial_i^2}{f_i} + \frac{4}{3} \sum_{i=1}^m \frac{\sigma_i^6 \partial_i^3}{f_i^2} + 2 \sum_{i=1}^m \frac{\sigma_i^8 \partial_i^4}{f_i^3} + \dots\right) \\
&= 1 + \sum_{i=1}^m \frac{\sigma_i^4 \partial_i^2}{f_i} + \left(\frac{4}{3} \sum_{i=1}^m \frac{\sigma_i^6 \partial_i^3}{f_i^2} + \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^m \frac{\sigma_i^4 \partial_i^2}{f_i}\right)^2\right) + \dots
\end{aligned} \tag{16}$$

Por outro lado, para um dado nível de confiança p e para $S_i^2 = s_i^2$ temos que

$$p = P\left[\frac{Z - \eta}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} \leq \xi\right] = \Phi(\xi),$$

em que $\xi = \frac{h(s_1^2, s_2^2, \dots, s_m^2, p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}}$. Expandindo a função $\Phi\left(\frac{h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}}\right)$ em série de Taylor em torno de ξ temos que

$$\Phi\left(\frac{h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}}\right) = \exp\left[\left(\frac{h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} - \xi\right) \frac{d}{dv}\right] \Phi(v). \quad (17)$$

Substituindo (17) na equação (13) temos que

$$\Theta \exp\left[\left(\frac{h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} - \xi\right) \frac{d}{dv}\right] \Phi(v) = \Phi(\xi). \quad (18)$$

Para resolver a equação (18) em $h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)$ Welch considera

$$\begin{aligned} h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) &= h_0(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) + h_1(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) \\ &+ h_2(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) + \dots, \end{aligned} \quad (19)$$

em que

$$h_0(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) = \xi \sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2},$$

e $h_1(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)$ incluem termos de ordem $\frac{1}{f_i}$, $h_2(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)$ de ordem $\frac{1}{f_i^2}$, e assim por diante. Desprezando os termos de ordem $\frac{1}{f_i^3}$, temos que

$$\begin{aligned} h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) &= h_0(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) + h_1(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) \\ &+ h_2(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p). \end{aligned} \quad (20)$$

Logo,

$$\begin{aligned} \left[\frac{h(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} - \xi\right] \frac{d}{dv} &= \left[\frac{h_0(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} - \xi\right] \frac{d}{dv} \\ &+ \left[\frac{h_1(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) + h_2(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}}\right] \frac{d}{dv}. \end{aligned} \quad (21)$$

Substituindo a equação (21) na equação (18) temos

$$\Theta \exp \left[\left(\frac{h_0(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} - \xi \right) \frac{d}{dv} + \left(\frac{h_1(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) + h_2(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} \right) \frac{d}{dv} \right] \Phi(v) = \Phi(\xi). \quad (22)$$

Por simplicidade denotaremos $h_i(S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p) = h_i(\mathbf{V})$, $i = 0, 1, 2$, em que $\mathbf{V} = (S_1^2, S_2^2, \dots, S_m^2, p)$. Da expressão (22) temos

$$\Theta \exp \left[\left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2}{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} - 1 \right) \xi \frac{d}{dv} \right] \left[1 + \frac{h_1(\mathbf{V})}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} \frac{d}{dv} + \left(\frac{h_2(\mathbf{V})}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} \frac{d}{dv} + \frac{h_1^2(\mathbf{V})}{2 \sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2} \frac{d^2}{dv^2} \right) + \dots \right] \Phi(v) = \Phi(\xi). \quad (23)$$

Substituindo a expressão (16) na equação (23) temos

$$\left[\frac{h_1(\mathbf{V})}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} \frac{d}{dv} + \frac{\sum_{i=1}^m \sigma_i^4 \partial_i^2}{f_i} \exp \left(\left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2}{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} - 1 \right) \xi \frac{d}{dv} \right) \right] \Phi(v) + \left[\frac{h_2(\mathbf{V})}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} \frac{d}{dv} + \frac{h_1^2(\mathbf{V})}{2 \sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2} \frac{d^2}{dv^2} + \frac{\sum_{i=1}^m \sigma_i^4 \partial_i^2}{f_i} \exp \left(\left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2}{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} - 1 \right) \xi \frac{d}{dv} \right) \frac{h_1(\mathbf{V})}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} + \left(\frac{4 \sum_{i=1}^m \sigma_i^6 \partial_i^3}{f_i^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{\sum_{i=1}^m \sigma_i^4 \partial_i^2}{f_i} \right)^2 \right) \exp \left(\left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2}{\sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2}} - 1 \right) \xi \frac{d}{dv} \right) \right] \Phi(v) = 0.$$

A partir do termo de primeira ordem dessa equação temos

$$h_1(\mathbf{V}) = \frac{\xi(1 + \xi^2)}{4} \frac{\sum_{i=1}^m \frac{\lambda_i^2 S_i^4}{f_i}}{\left(\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2 \right)^{\frac{3}{2}}}, \quad (24)$$

de forma análoga obtém-se $h_2(\mathbf{V})$, assim a equação (20) é dada por:

$$h(\mathbf{V}) = \xi \sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2} \left[1 + \frac{(1 + \xi^2)}{4} \frac{\sum_{i=1}^m \frac{\lambda_i^2 S_i^4}{f_i}}{\left(\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2 \right)^2} - (1 + \xi^2) \frac{\sum_{i=1}^m \frac{\lambda_i^2 S_i^4}{f_i}}{\left(\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2 \right)^2} + \frac{(3 + 5\xi^2 + \xi^4)}{3} \frac{\sum_{i=1}^m \frac{\lambda_i^3 S_i^6}{f_i^2}}{\left(\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2 \right)^3} - \frac{(15 + 32\xi^2 + 9\xi^4)}{32} \frac{\left(\sum_{i=1}^m \frac{\lambda_i^2 S_i^4}{f_i} \right)^2}{\left(\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2 \right)^4} \right]$$

Particularmente, quando $m = 1$ temos o resultado obtido por Fisher (1941), ou seja,

$$t_p = \xi \left[1 + \frac{1 + \xi^2}{4f} + \frac{3 + 16\xi^2 + 5\xi^4}{96f^2} + \dots \right] \quad (25)$$

Aspin (1948) desprezou apenas os termos de ordem $\frac{1}{f_i^5}$, obtendo h_3 e h_4 na expressão (19).

Apêndice 3.

Incerteza expandida recomendada pelo ISOGUM

A seguir apresentamos o resultado dado em Welch (1947 (a)) que é aplicado para calcular a incerteza expandida.

Resultado: Seja a variável aleatória $Z \sim N(\eta, \sum_{i=1}^m \lambda_i \sigma_i^2)$, em que $\lambda_i, i = 1, \dots, m$ são constantes conhecidas e $\sigma_i^2, i = 1, \dots, m$ são variâncias desconhecidas. Seja S_i^2 , baseado em f_i graus de liberdade, um estimador não viesado da variância populacional σ_i^2 , então a variável

$$\frac{Z - \eta}{\sqrt{\sum_{i=1}^m \lambda_i S_i^2}},$$

segue uma distribuição aproximadamente t-Student com f graus de liberdade.

Prova: apresentamos a prova apenas para $m = 2$.

Seja $V = \frac{Z - \eta}{\sqrt{\lambda_1 S_1^2 + \lambda_2 S_2^2}}$ e $Y = \frac{Z - \eta}{\sqrt{\lambda_1 \sigma_1^2 + \lambda_2 \sigma_2^2}}$, em que Y^2 tem distribuição qui-quadrado com um grau de liberdade. Dessas duas igualdades temos que

$$V = \frac{Y}{\sqrt{a_1 \chi_1^2 + a_2 \chi_2^2}} = \frac{Y}{\sqrt{S}},$$

em que $S = a_1 \chi_1^2 + a_2 \chi_2^2$, $a_1 = \frac{\lambda_1 \sigma_1^2}{\sum_{i=1}^2 \lambda_i \sigma_i^2}$, $a_2 = \frac{\lambda_2 \sigma_2^2}{\sum_{i=1}^2 \lambda_i \sigma_i^2}$, $\chi_i^2 = \frac{f_i}{\sigma_i^2} S_i^2$, $i = 1, 2$. χ_1^2 e χ_2^2 tem distribuição qui-quadrado com f_1 e f_2 graus de liberdade, respectivamente. Quando $a_1 = a_2$, ou quando a_1 ou a_2 é zero, a variável V tem distribuição t-Student multiplicada por uma constante, para outros valores de a_1 e a_2 não é fácil obter a distribuição de $a_1 \chi_1^2 + a_2 \chi_2^2$ (Welch, 1936).

Baseado em Student(1908), Welch considera que a curva de tipo III de Pearson é uma aproximação satisfatória para a distribuição de $S = a_1 \chi_1^2 + a_2 \chi_2^2$, sendo a função de densidade dada por

$$p(S)dS = \frac{1}{\Gamma(\frac{1}{2}f)} e^{-\frac{1}{2}(\frac{S}{g})} (\frac{S}{2g})^{\frac{1}{2}f-1} d(\frac{S}{2g}). \quad (26)$$

Da equação (26) temos que S/g tem distribuição qui-quadrado com f graus de liberdade, logo $\frac{Y}{\sqrt{S/fg}} = \sqrt{fg} V$ segue uma distribuição t-Student com f graus de liberdade.

Considerando a distribuição definida em (26) temos que

$$E(S) = fg \quad \text{e} \quad V(S) = 2g^2 f. \quad (27)$$

Por outro lado, temos que

$$E(S) = E(a_1\chi_1^2 + a_2\chi_1^2) = a_1f_1 + a_2f_2 \quad \text{e} \quad V(S) = V(a_1\chi_1^2 + a_2\chi_2^2) = 2(a_1^2f_1 + a_2^2f_2). \quad (28)$$

Igualando (27) e (28), temos que

$$f = \frac{(a_1f_1 + a_2f_2)^2}{a_1^2f_1 + a_2^2f_2}, \quad g = \frac{a_1^2f_1 + a_2^2f_2}{a_1f_1 + a_2f_2}.$$

Temos que $fg = a_1f_1 + a_1f_1 = 1$, logo a variável V tem t-Student com f graus de liberdade dado por

$$f = \frac{(\sum_{i=1}^2 \lambda_i \sigma_i^2)^2}{\sum_{i=1}^2 \frac{1}{f_i} (\lambda_i \sigma_i^2)^2}. \quad (29)$$

Seguindo o mesmo procedimento podemos generalizar para qualquer $m \geq 2$.

Referências Bibliográficas

Aspin, A. A. (1948). An Examination and Further Development of a Formula Arising in the Problem of Comparing Two Mean Values. *Biometrika*, 35: 88-96.

Ballico, M. (2000). Limitations of the Welch-Satterthwaite approximation for measurement uncertainty calculations. *Metrologia*, 37: 61-64.

Behrens, W. U. (1929). Ein Beitrag zur Fehlerberechnung bei wenigen Beobachtungen. *Landw. Jb.*, 68: 807-837.

Berkson, J. (1950). Are there two regression?. *Journal of the American Statistical Association*, 45:164-180.

Berkson, J. (1969). Estimation of a linear function for a calibration line: consideration of a recent proposal. *Technometrics*, 11: 649-660.

BIPM/IEC/IFCC/ISSO/IUPAC/IUPAP/OIML (1993). International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology (VIM). 2. ed. International Organization for Standardization, Geneva.

BIPM/IEC/IFCC/ISSO/IUPAC/IUPAP/OIML (1998). Guia para Expressão de Incerteza

de Medição (ISOGUM). 2. ed. Versão Brasileira, INMETRO, Rio de Janeiro.

Brown, P.J. (1993). Measurement, regression and calibration. Oxford: Oxford University Press.

Cheng, Chi-Lun, Van Ness J. W. (1999). Statistical regression with measurement error. London; New York : Arnold: Oxford University Press.

Danzer, K., Currie, L.A. (1998). Guidelines for Calibration in Analytical Chemistry. Part 1. Fundamentals and Single Component Calibration. *Pure and Applied Chemistry*, 70: 993-1040.

Dietrich, C. F. (1991). Uncertainty, calibration, and probability : the statistics of scientific and industrial measurement. 2nd. Bristol; Philadelphia : A. Hilger.

Fairfield-Smith, H. (1936). The Problem of Comparing the Results of Two Experiments With Unequal Errors. *Journal of the Council of Scientific and Industrial Research*, 9: 211-212 .

Fisher, R. A. (1935). The Fiducial Argument in Statistical Inference. *Annals of Eugenics*, 6: 391-398.

Fisher, R. A. (1941). The asymptotic approach to Behrens's integral, with further tables for the d test of significance. *Annals of Eugenics*, 11: 141-172.

Fuller, W. A. (1987). Measurement error models. John Wiley Sons, New York.

INMETRO (1995). Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais em Metrologia. INMETRO, Duque de Caxias, Rio de Janeiro.

International Organization for Standardization (1995). Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (ISOGUM) .

Jeffreys, H. (1940). Note on the Behrens-Fisher formula. *Annals of Eugenics*, 10: 48-51.

King B. (1997). Metrology and analytical chemistry: bridging the cultural gap. *Metrologia*, 34: 41-47.

Kyriasis, G. Aibe, V. Y., Alves, J. A. P., Teixeira, R. N., Santo Filho, D. M. E. (2004). Uso do termo probabilidade de abrangência. Nota Técnica do Comitê de Avaliação da Incerteza de Medição - INMETRO.

Lima, C.R.P. (1996). Calibração absoluta com erro nas variáveis. São Paulo: IME-USP. Tese de Doutorado.

Lwin, T. (1981). Discussion of Hunter and Lamboy's 1981 paper. *Technometrics*, 23: 339-341.

Polak, E.(1997). Optimization Algorithms and Consistent Approximations. New York: Springer-Verlag.

Shukla, G.K. (1972). On the Problem of Calibration. *Technometrics*, 14: 547-53.

Sociedade Brasileira de Metrologia (SBM) (2002). Determinando a Incerteza em Medição Analítica. 2. ed. Brasileira - Tradução do Guia EURACHEM /CITAC.

"Student"(1908). The probable error of a mean. *Biometrika*, 6: 1-25.

Welch, B. L. (1936). The Specification of Rules for Rejecting Too Variable a Product, with Particular Reference to an Electric Lamp Problem. *Supplement to the Journal of the Royal Statistical Society*, 3: 29-48.

Welch, B. L. (1947 (a)). The generalization of student s problem when different population variances are involved . *Biometrika*, 34: 28-35.

Welch, B. L. (1947 (b)). On the Studentization of several variances. *The Annals of Mathematical Statistics*, 18: 118-122.

Williams, E.J. (1969). A note on regression methods in calibration. *Technometrics*, 11:189-192.